Série A, N° 4014
N° d'ordre :
4865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Friedrich SCHULLER

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la théorie des perturbations spectrales dans les gaz comprimés.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS — *Président*
LENNUIER, AMAT — *Examinateurs*

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII[e]

Série A, N° 4014
N° d'ordre :
4865

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Friedrich SCHULLER

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la théorie des perturbations spectrales dans les gaz comprimés.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 14 novembre 1962 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS — *Président*
LENNUIER, AMAT — *Examinateurs*

ÉDITIONS DU
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
15, QUAI ANATOLE-FRANCE — PARIS - VII[e]

BIBLIOTHÈQUE

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TEISSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Mlle COUSIN	T	Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie Vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée.
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie Végétale (SPCN)
Mlle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie Organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minéralogie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie Végétale marine
GUINIER	T	Physique des Solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie Végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et intégral.
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie Minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie Végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KERMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Mlle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLERS	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie Algébrique
FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique Théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique géné.
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY		Biologie Végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.P.C.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie Minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie Vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie Végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. Vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Mlle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. Orsay
GERMAIN	T	Mécan. théor. des fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des Solides (Ors)
M. JULIA		Etudes des Molécules naturelles complexes
LENDER	T	Biol. Animale (SPCN) Orsay
MAGAT		Physico-chimie des radio-éléments
Mlle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. Anim. (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)
CHATELET M.	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique Nucléaire (Orsay)
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.		Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES		Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Méc. Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appli. s/le terr.
FRANC		Biol. Animale (P.C.B.)
SCHNELL		Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI		Physiologie générale
ACHER		Chimie Biol. (Orsay)
BAUDOIN		Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT		Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU		Botanique
CURIE D.		Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA		Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX		Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la Chim. Théor. et à la Phys. Nucléaire
Mlle FOURCROY		Biol. Végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Méc. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL		Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérim.
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE		Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABŒUF		Physiologie Animale
DELLOUE		Physique de l'exosphère
GORENFLOT		Botanique II (Orsay)
HOUILLON		Biologie Animale P.C.B.
JULLIEN J.		Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER		Antropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE		Physique ENS. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématiques ENS féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Secrétaire Général ..... R. POULLAIN

CONTRIBUTION A LA THÉORIE DES PERTURBATIONS SPECTRALES DANS LES GAZ COMPRIMÉS

Principales notations utilisées

Chapitre I

ν : fréquence.
D, E : déplacement et demi-largeur de la raie spectrale.
v : vitesse de translation.
$\langle\,\rangle$, $\ll\gg_B$: moyenne de Boltzmann.
k : constante de Boltzmann.
T : température absolue.
m : masse réduite du couple atome actif + perturbateur (sauf au début du paragraphe A).
r : distance intermoléculaire.
ρ : paramètre d'impact.
ρ_0 : rayon « optique ».
η ou η_ρ : déphasage classique.
k : moment cinétique du mouvement de translation.
l : moment angulaire du mouvement de translation.
E_k : énergie de translation.
Ψ_k : fonction d'onde de translation
ψ_{kl} : fonction d'onde de translation radiale.
δ_{kl} ou δ_l : phase intervenant dans la f.o. asymptotique.
V, $\widehat{V}$: potentiel d'interaction.
$\mathcal{U}$, $\widehat{\mathcal{U}}$: potentiel réduit.
b : constante d'interaction attractive.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

a : constante d'interaction répulsive.
σ : rayon « réel » = somme des rayons des sphères rigides.
$\tau = \sigma^2 \pi$: section efficace.
$\zeta = \sigma/\rho_0$: rapport entre les rayons « réel » et « optique ».
σ_L ou σ'_L : rayon de Lennard-Jones.
Γ : grandeur proportionnelle au rapport σ'_L/ρ_0 et définie par la relation (174).
λ : longueur d'onde de de Broglie associée au mouvement de translation.
x : grandeur définie par la relation $x = r - \sigma$.
L : rayon d'action du potentiel répulsif exponentiel.
$\widehat{A}$, A : facteur intervenant dans l'expression du potentiel révulsif exponentiel.
γ, ω : paramètres faisant intervenir L et $\widehat{A} - A$ et définis par les relations (215) et (208).
K : moment cinétique effectif défini par la relation (205).
$\Delta\sigma$: variation de σ au cours d'une translation électronique.

Chapitre II

ν : fréquence de vibration.
$\Delta\nu$: déplacement de la fréquence de vibration.
n : densité numérique.
ε : constante diélectrique.
r : coordonnée de vibration.
k : force de rappel.
m : masse réduite de l'oscillateur.
E : énergie d'interaction.
E^0, E^I, E^{II} : coefficients du développement de E par rapport à r.
R : distance intermoléculaire.
θ : angle d'orientation de la molécule par rapport à l'axe intermoléculaire.
R_0 : distance d'approche minimale entre la molécule et l'atome.
e, M : charge et masse de l'électron.
a_0 : rayon de Bohr.
ξ, η, ζ : coordonnées électroniques dans un système lié à la molécule.
δ : distance internucléaire.
λ : constante d'ionicité.
$\alpha', \beta', \gamma', \alpha'', \beta'', \gamma'', p, q, s, t$: coefficients du développement en r des grandeurs $< \xi^2 >$, $< \eta^2 >$, ... etc.
$\mathcal{N}_1, \mathcal{N}_2$: nombre d'électrons de la couche extérieure de la molécule et de l'atome perturbateur.
α : polarisabilité de l'atome perturbateur.
$\varkappa$: grandeur caractéristique de l'atome perturbateur, définie par la relation (263 ^{bis}).
$\tilde{\alpha}$: polarisabilité de la molécule.
μ : moment dipolaire de la molécule.
Q : moment quadrupolaire de la molécule.
Z, S, n^*, a : constantes des orbitales de Slater.

Introduction

Le présent travail est une contribution à la théorie des phénomènes de perturbation des raies spectrales par la pression. L'étude de ces phénomènes constitue un moyen très efficace d'investigation des forces intermoléculaires [1]. Le rôle important que jouent ces forces dans la physique des milieux denses (gaz comprimés, liquides, solides) explique le grand nombre de travaux expérimentaux et théoriques qui ont déjà été consacrés à cette question. En dehors de l'étude des spectres sous pression, il existe d'autres méthodes permettant d'obtenir des renseignements sur les forces intermoléculaires, notamment les méthodes acoustiques [2] et l'étude des équations d'état [3]. Toutes les méthodes utilisées pour l'étude des interactions moléculaires posent à l'interprétation théorique des problèmes difficiles, car les grandeurs observées sont le résultat global d'interactions multiples et très variées et il est, en général, impossible de déterminer à partir d'un phénomène macroscopique la forme exacte du processus microscopique qui en est la cause. Aussi nous limiterons nous ici à quelques phénomènes bien précis, accessibles à l'étude théorique au moyen de modèles simples. Ces phénomènes sont :

1°) le déplacement et l'élargissement des raies

d'absorption des métaux alcalins et du mercure perturbés par des gaz simples;

2°) le déplacement des raies de vibration-rotation dans le spectre d'absorption des hydracides perturbés par des gaz rares.

Ce sont là des aspects particuliers du fait général suivant. Lorsqu'une transition optique a lieu dans une particule (atome ou molécule) que nous appellerons particule active, la raie spectrale associée à cette transition montre une certaine largeur, qui est d'abord due au fait que le processus d'émission ou d'absorption a une durée finie. A cela s'ajoute en général une largeur supplémentaire provoquée par l'effet Doppler. Mais si la particule active fait partie d'un gaz sous pression ou d'un autre milieu dense, il se produit une forte modification de la forme de la raie spectrale, qui résulte de l'interaction de la particule avec les particules qui l'entourent et que nous appellerons particules perturbatrices. L'aspect de ces modifications varie suivant le cas que l'on considère et peut aller d'un simple déplacement et élargissement de la raie (élargissement en général beaucoup plus important que la largeur naturelle et Doppler) jusqu'au changement total de la structure d'une bande, et l'on assiste souvent à l'apparition de nouvelles fréquences qui n'existent pas dans le spectre de la particule isolée (spectres induits, fréquences de combinaison, bandes satellites.)

Les effets d'interaction entre particules se manifestent naturellement aussi bien dans les spectres d'émission que dans les spectres d'absorption. Si dans le présent travail nous nous limitons à ces derniers, c'est en vue de la comparaison des résultats quantitatifs de la théorie avec les données expérimentales. Il est en effet plus facile d'utiliser les données obtenues en absorption, car on connaît alors de façon précise les paramètres extérieurs (densité, température) et on évite par ailleurs les effets perturbateurs (champ électromagnétique, réabsorption) dont sont affectés les spectres d'émission.

I. — RAIES ATOMIQUES

Ce premier chapitre est consacré au déplacement et à l'élargissement des raies spectrales atomiques. Dans ce cas les particules actives sont des atomes et les raies spectrales observées correspondent à des transitions électroniques à l'intérieur de ces atomes. Le fait de considérer des atomes présente de grands avantages du point de vue théorique, car le calcul de l'interaction entre atomes est beaucoup plus facile que celui de l'interaction entre molécules. Sur le plan expérimental le nombre de corps pouvant ainsi être étudiés est malheureusement très restreint, du fait que la plupart des corps existent à l'état moléculaire dans les conditions expérimentales habituelles. En dehors des gaz rares, dont l'étude du spectre présente moins d'intérêt, on est généralement limité aux métaux possédant une tension de vapeur suffisante aux températures modérées. De nombreuses études expérimentales ont donc été faites avec les métaux alcalins et le mercure, perturbés par des gaz très variés allant des gaz rares jusqu'aux vapeurs organiques. Bien que les premiers de ces travaux soient déjà anciens [4], [5], on s'est restreint jusqu'à une époque récente à des densités de gaz ne dépassant pas quelques dizaines d'amagats. Il a fallu attendre ces dernières années [6], [7], [8] pour obtenir des odnnées à des pressions élevées.

La première interprétation théorique du phénomène d'élargissement d'une raie spectrale par la pression ayant été donnée par Lorentz en 1906 [9], il y a eu depuis de nombreux travaux théoriques sur ce problème, travaux que nous mentionnerons en détail dans le premier paragraphe de ce chapitre. Notre propre travail se présente comme un développement de ces théories, dans le but d'expliquer certains faits observés qui n'avaient pas encore trouvé une interprétation théorique satisfaisante. Ce sont principalement :

1°) la valeur du rapport entre la largeur de la raie et son déplacement ;

2°) les déplacements vers les grandes fréquences observés avec certains perturbateurs.

Nous pensons que ces faits sont susceptibles d'apporter des renseignements nouveaux sur le potentiel intermoléculaire et notamment sur les forces répulsives, encore mal connues, entre les particules.

A. — Les thoéries de Lorentz, Weisskopf et Lindholm

La théorie de l'élargissement des raies spectrales, amorcée par Lorentz et développée par Weisskopf [10] a atteint une forme très générale dans le travail de Lindholm [11]. Ces théories, appelées « théories de choc », constituent le cadre de notre travail et seront donc exposées en détail dans ce paragraphe. Parallèlement à ces théories, Kuhn [12] et Margenau [13] ont développé la théorie dite « statistique » de l'élargissement, qui est l'expression d'un autre point de vue sur ce problème. Les deux théories se complètent, chacune ayant son domaine de validité : les basses pressions pour la théorie de choc, les hautes pressions pour la théorie statistique.

Dans la théorie de Lorentz, l'atome est assimilé à un oscillateur classique de fréquence ν_0 dont les oscillations sont interrompues par les chocs avec les atomes perturbateurs. L'oscillation entre deux chocs est ainsi représentée par la figure 1 où T est le temps écoulé entre deux chocs, en d'autres termes le temps de libre parcours.

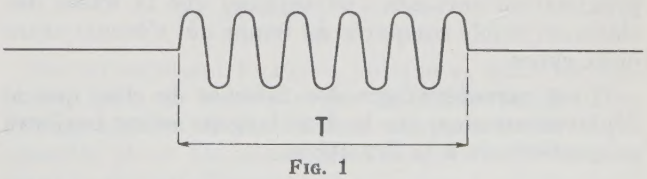

Fig. 1

L'analyse de Fourier de cette courbe donne pour la distribution des amplitudes l'expressions suivante:

$$J(\nu) = C^{te} \int_{-T/2}^{+T/2} e^{2\pi i (\nu - \nu_0) t}\, dt = C^{te} \frac{\sin \pi (\nu - \nu_0)\, T}{\pi (\nu - \nu_0)} \tag{1}$$

On obtient alors la distribution d'intensité observée en prenant la moyenne du carré de (1) sur tous les temps de libre parcours. En utilisant pour la distribution de probabilité de ces derniers le facteur de Poisson e^{-T/T_m}, où T_m est le temps de libre parcours moyen, on a

$$I(\nu) = C^{te} \int_0^{\infty} \frac{\sin^2 \pi (\nu - \nu_0)\, T}{\pi^2 (\nu - \nu_0)^2}\, e^{-T/T_m}\, dT = \frac{C^{te}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{1}{2\pi T_m}\right)^2} \tag{2}$$

La fonction $I(\nu)$ de (2) décrit le profil représenté dans la figure 2.

Ce profil est caractérisé par sa demi-largeur $\Delta\nu_{1/2}$ qui, selon (2), est donnée par

$$\Delta\nu_{1/2} = \frac{1}{\pi T_m} = \frac{1}{\pi} \tau n v, \tag{3}$$

où τ est la section efficace des chocs, n la densité numérique et v la vitesse des atomes perturbateurs.

D'une manière générale, on appelle « profil de Lorentz » la forme mathématique

$$I(\nu) = \frac{C^{te}}{(\nu - A)^2 + B^2}, \tag{4}$$

bien que dans la théorie de Lorentz on ait $A = \nu_0$.

Ecrit sous cette forme plus complète, le profil de Lorentz montre, en plus d'une certaine demi-largeur, un déplacement du maximum par rapport à la fréquence non perturbée ν_0.

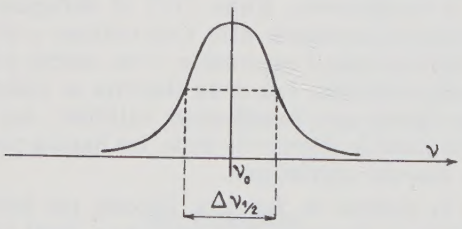

Fig. 2

Ce profil revêt une grande importance, car il apparaît dans toutes les théories de choc, théories qui comme celle de Lorentz comportent à la base l'approximation suivante : on suppose que la durée des chocs est faible comparée au temps qui s'écoule entre deux chocs.

Il est caractéristique des théories de choc que le déplacement ainsi que la demi-largeur soient toujours proportionnels à la densité n.

Contrairement aux théories de choc, la théorie statistique est basée sur l'hypothèse que le mouvement des atomes est suffisamment lent pour que l'on puisse supposer qu'à chaque instant la perturbation de fréquence est fonction de la seule configuration dans l'espace des atomes, cette configuration étant considérée comme figée. La distribution d'intensité dans une raie est alors uniquement déterminée par les probabilités statistiques correspondant aux différentes configurations. Le déplacement et la demi-largeur du profil calculés par la théorie statistique (et qui n'est pas un profil du type (4)) ne sont pas proportionnels à la densité, mais montrent en général une loi de variation en n^2. Les résultats de cette théorie sont donc très différents de ceux de la théorie de chocs, ce qui ne signifie pas que les deux théories soient contradictoires. En effet, on a pu démontrer qu'elles étaient toutes les deux l'expression correcte d'une loi plus générale pouvant se manifester, selon les circonstances, de l'une ou l'autre façon [14], [15].

Nous adopterons ici le point de vue de la théorie de choc, car la généralisation de la théorie statistique pour des potentiels répulsifs conduit à des difficultés mathématiques considérables. Nos résultats ne s'appliquent donc en principe qu'au domaine des basses pressions. Toutefois, la portée de certains de ces résultats est plus générale, car ils permettront de rendre compte qualitativement de phénomènes observés à des pressions élevées.

L'insuffisance de la théorie de Lorentz réside dans le fait qu'elle n'explique pas le déplacement des raies observé sous l'effet de la pression. Ce défaut, qui subsiste encore dans la théorie de Weisskopf, a ensuite pu être corrigé par Lindholm. Mais en ce qui concerne l'élargissement, les théories de Weisskopf et de Lindholm conduisent à des expressions identiques à un facteur numérique près.

L'amélioration qu'apportent ces théories à la théorie de Lorentz consiste dans une analyse plus correcte de la modification du processus d'oscillation au moment d'un choc. On y exprime la perturbation de fréquence en fonction du potentiel de la façon suivante : soit $\widehat{V}$ le potentiel d'interaction à l'état excité de l'atome actif et V celui à l'état de base ,la perturbation de fréquence $\Delta\nu$ due à l'action de ces potentiels s'écrit

$$\Delta\nu = \frac{1}{h} (\widehat{V} - V) \tag{5}$$

On exprime alors le potentiel d'interaction en fonction de la distance internucléaire r et l'on obtient, en adoptant le potentiel de London $V = -\frac{C^{te}}{r^6}$:

$$\Delta\nu = -\frac{b}{r^6} \tag{6}$$

Lorsque le perturbateur évolue suivant une trajectoire (a) (fig. 3b) par rapport à l'atome actif, la distance internucléaire r est une fonction du temps t et $\Delta\nu$ devient ainsi également une fonction de t.

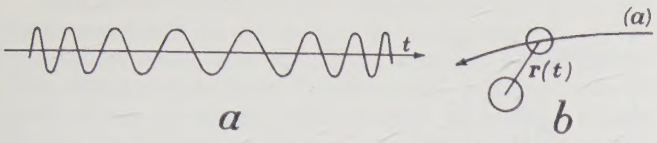

FIG. 3

L'oscillation, représentée dans la figure 3*a* est alors simplement ralentie au moment du choc au lieu d'être interrompue comme dans le modèle de Lorentz. En supposant que la durée de la perturbation est faible devant le temps écoulé entre deux rencontres, il suffit de considérer le déphasage total

$$\eta_a = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\nu(t)\, dt\,, \qquad (7)$$

c'est-à-dire la différence de phase entre les oscillations avant et après la perturbation. Dans la théorie de

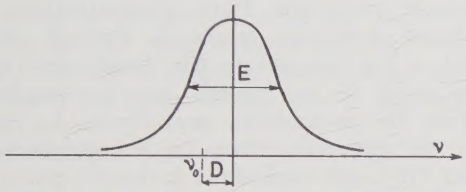

FIG. 4

Lindholm, on exprime le profil qui a la forme de Lorentz (fig. 4) :

$$I(\nu) = \frac{C^{te}}{(\nu - \nu_0 - D)^2 + \left(\frac{E}{2}\right)^2}, \qquad (8)$$

en fonction du déphasage total (7). Ce déphasage dépend naturellement de la trajectoire considérée à laquelle on attribue une section efficace σ_a. On obtient ainsi le déplacement D et la demi-largeur E de (8) en sommant sur toutes les trajectoires possibles. Nous ne donnerons ici que le résultat de ce calcul, qui est le suivant :

$$\begin{cases} D = \dfrac{1}{2\pi}\, v\, n \sum_a \sigma_a \sin \eta_a \\ E = \dfrac{1}{\pi}\, v\, n \sum_a \sigma_a (1 - \cos \eta_a). \end{cases} \qquad (9)$$

En faisant l'hypothèse simplificatrice que les trajectoires sont des droites, on a pour la variation de la distance internucléaire en fonction du temps la relation suivante :

$$r(t) = \sqrt{v^2 t^2 + \rho^2}\,, \qquad (10)$$

où ρ est le paramètre d'impact, c'est-à-dire la distance entre l'atome actif et la trajectoire du perturbateur (voir fig. 5).

La relation (7) devient alors, compte tenu de (6) :

$$\eta = -2\pi b \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{(v^2 t^2 + \rho^2)^3}\, dt = -\frac{3\pi^2 b}{4 v \rho^5}. \qquad (11)$$

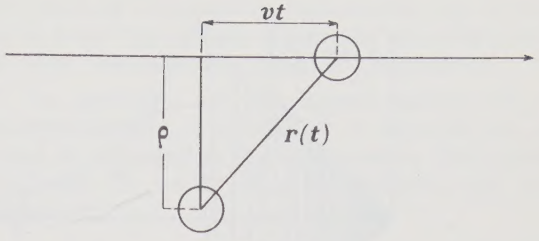

FIG. 5

Par ailleurs la section efficace pour une valeur ρ donnée est égale à $2\pi\rho\, d\rho$ et les relations (9) prennent ainsi la forme :

$$\begin{cases} D = -v\, n \int_0^{\infty} \rho \sin\left(\dfrac{3\pi^2 b}{4 v \rho^5}\right) d\rho \\ E = 2 v n \int_0^{\infty} \rho \left[1 - \cos\left(\dfrac{3\pi^2 b}{4 v \rho^5}\right)\right] d\rho\,. \end{cases} \qquad (12)$$

En posant $\dfrac{3\pi^2 b}{8 v \rho^5} = \dfrac{1}{x^5}$, ces expressions s'écrivent :

$$\begin{cases} D = -b^{2/5} v^{3/5} n \left(\dfrac{3\pi^2}{8}\right)^{2/5} \cdot \int_0^{\infty} x \sin\left(\dfrac{2}{x^5}\right) dx. \\ E = b^{2/5} v^{3/5} n\, (12\pi^2)^{2/5} \cdot \int_0^{\infty} x \left[\sin\left(\dfrac{1}{x^5}\right)\right]^2 dx \end{cases} \qquad (13)$$

La valeur des intégrales de (13), dont les intégrants sont représentés sur la figure 6, est connue.

On aboutit ainsi aux expressions finales suivantes, données par Lindholm :

$$\begin{cases} D = -0{,}98 \cdot b^{2/5} v^{3/5} n \\ E = 2{,}71 \cdot b^{2/5} v^{3/5} n. \end{cases} \qquad (14)$$

Il résulte de ces formules que le rapport entre la demi-largeur et le déplacement doit être une constante : E/D = 2,7. Ceci est vérifié pour un certain nombre de cas expérimentaux mais il existe également de nombreuses exceptions à cette règle [16]. Nous nous proposons dans ce travail de montrer que les écarts par rapport à la théorie de Lindholm sont dus au fait que celle-ci considère les atomes comme ponctuels et nous donnerons une généralisation des formules (14) obtenue en tenant compte de la grandeur finie des atomes.

Les formules (14) prennent une forme plus explicite lorsqu'on les exprime en fonction du rayon optique ρ_0 introduit par Weisskopf. Ce rayon est défini comme étant la valeur de ρ pour laquelle le déphasage $|\eta|$ de (11) atteint la valeur 1. Il résulte de (11) que ρ_0 est donné par

$$\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\right)^{1/5} b^{1/5} v^{-1/5}. \qquad (15)$$

En introduisant le rayon optique ρ_0 dans les formules (14), on constate que le déplacement D et l'élargissement E deviennent proportionnels à la quantité $\rho_0^2\, v n$. On peut donc interpréter $\rho_0^2\, \pi$ comme étant la section efficace pour un « choc » optiquement

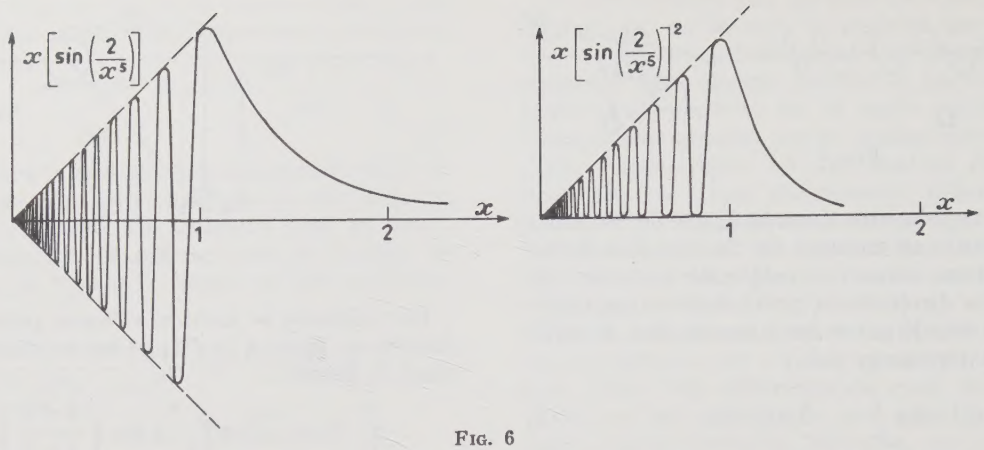

FIG. 6

actif, puisque D et E sont alors proportionnels au nombre de ces « chocs ».

Notons cependant que ceci ne change rien au caractère supposé ponctuel des atomes, car l'existence du rayon optique est sans influence sur la forme des trajectoires qui restent celles du mouvement libre.

Les théories précédemment décrites entrent dans le cadre plus général de la théorie quasi classique, théorie qui admet que les atomes suivent des trajectoires classiques. Dans ce même cadre, se situent des travaux plus récents, qui ont marqué un progrès considérable pour la compréhension du phénomène, en établissant le lien entre la théorie de choc et la théorie statistique et en permettant de discuter de façon rigoureuse le domaine de validité de ces deux théories simplifiées [17], [18], [19]. Nous n'insisterons pas sur ces travaux d'ordre général, le but de cette étude étant l'application de la théorie de choc, quasi classique et quantique, aux différentes formes de potentiel interatomique.

Notons enfin que la théorie que nous considérons ici ne fait intervenir que des chocs purement adiabatiques. Cela signifie que le potentiel intermoléculaire ne se manifeste que par un déplacement des niveaux d'énergie, mais ne donne pas lieu à des transitions induites entre les différents niveaux. Dans le cas des spectres électroniques, ces transitions sont absolument négligeables, mais elles peuvent jouer un rôle dans d'autres cas comme celui des spectres, qui se situent dans le domaine des microondes. Une généralisation de la théorie de choc, qui tient compte de ces faits, a été donnée par Anderson [20]. Dans cette théorie, le calcul explicite de l'influence des transitions non adiabatiques a été rendu possible grâce à un développement, limité au premier terme, des expressions générales du déplacement et de l'élargissement.

B. — La théorie quantique

Les formules de Lindholm (9) de la théorie quasi classique peuvent être transposées dans une théorie entièrement quantique, c'est-à-dire une théorie où le mouvement de translation des atomes est décrit par la mécanique quantique. Cette généralisation des résultats quasi classiques, envisagée d'abord par Weisskopf [5], a été poursuivie par Lindholm [11] qui, dans une partie de son travail, exprime ses formules en fonction des paramètres quantiques. Le problème a ensuite été réexaminé d'une façon très générale par Jablonski [21], qui cependant n'aboutit pas aux formules de Lindholm, à cause des approximations qu'il introduit au cours du calcul. Une démonstration par le calcul quantique de la validité des formules de Lindholm a ensuite été donnée par SOBELMAN [22], [23]. Tout récemment, BARANGER [24] a effectué dans cadre de la théorie quantique une analyse très rigoureuse du problème de l'élargissement des raies spectrales par la pression.

Dans ce paragraphe, nous réexaminons l'expression de base de la théorie quantique rigoureuses [24] — expression (18) — et nous présentons une méthode d'intégration nouvelle de cette expression. Les avantages de cette méthode résident dans sa simplicité et dans le fait qu'elle évite les difficultés de convergence qui autrement s'introduisent dans le cas du potentiel discontinu que nous discuterons dans le paragraphe F (sphères rigides à rayon variable).

Avec JABLONSKI, nous considérons un atome actif supposé fixe dans l'espace et formant le centre d'un volume sphérique V de rayon R à l'intérieur duquel se trouvent N atomes perturbateurs (voir fig. 7*a*).

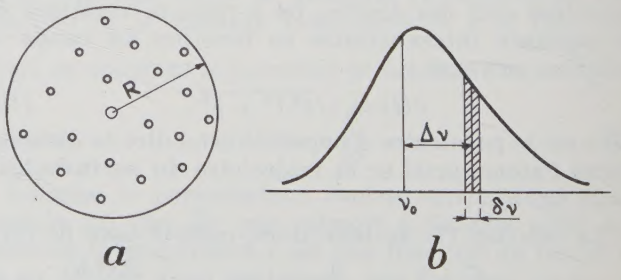

FIG. 7

Ce système présente une certaine analogie avec une macromolécule et de ce fait le mécanisme de l'élargissement d'une raie spectrale, associée à une transition électronique dans l'atome actif, acquiert une signification physique très simple. En effet, l'interaction de l'atome actif avec les perturbateurs au moment de la transition provoque un changement ΔE_{tr} de l'énergie de translation du système total. Les fréquences composant le profil de la raie élargie apparaissent alors comme fréquences d'addition entre la fréquence $\Delta\nu = \frac{1}{h}\Delta E_{tr}$ et la fréquence non perturbée $\nu_0 = \frac{1}{h}\Delta E_{el}$ qui, elle, correspond au changement ΔE_{el} de l'énergie électronique de l'atome actif. Il est donc nécessaire de calculer les intensités relatives associées aux fréquences $\nu = \nu_0 + \Delta\nu$. Soit Ψ_{tot} la fonction d'onde totale qui décrit un état de notre système et qui peut contenir d'une manière générale toutes les coordonnées de translation ainsi que les coordonnées électroniques qui caractérisent cet état : l'intensité optique $\mathcal{J}$ d'une transition entre l'état initial i et l'état final f est alors donnée par la relation :

$$\mathcal{J}(if) = C^{te} \cdot | < \Psi^{*f}_{tot} | \vec{\mu} | \Psi^{i}_{tot} > |^2 \qquad (16)$$

où $\vec{\mu}$ est le moment dipolaire absorbant. Pour passer de cette intensité individuelle, qui est liée a une transition déterminée $i \rightarrow f$, à l'intensité I observée à l'endroit de la fréquence ν du profil, on doit effectuer la somme sur toutes les transitions qui donnent lieu à une fréquence située à l'intérieur de l'intervalle $\delta\nu$ (fig. 7), compte tenu de la distribution de probabilité des états initiaux. On a alors

$$I(\nu)\, d\nu = C^{te} \sum_{if}^{\delta\nu} \rho_i \mathcal{J}_{if}$$

$$= C^{te} \sum_{if}^{\delta\nu} \rho_i | < \Psi^{*f}_{tot} | \vec{\mu} | \Psi^{i}_{tot} > |^2, \quad (17)$$

où ρ_i est la matrice statistique qui décrit la distribution de probabilité des états initiaux. Le calcul direct du profil à partir de cette expression est difficile à cause de la condition restrictive imposée à la sommation, condition qui exige que les seules transitions entrant en ligne de compte dans (17) soient celles qui conduisent à une fréquence comprise dans l'intervalle $\delta\nu$. (Ceci est d'ailleurs exprimé par la notation $\Sigma^{\delta\nu}$). On évite cette difficulté en considérant à la place de $I(\nu)$ la transformée de Fourier de cette fonction qui, elle, est facilement calculable. En effet, dans l'expression de cette transformée de Fourier :

$$F(s) = \int I(\nu)\, e^{-i\nu s}\, d\nu = \sum_{if} \rho_i | < \Psi^{*f}_{tot} | \vec{\mu} | \Psi^{i}_{tot} > |^2 e^{-i\nu_{if} s} \qquad (18)$$

la somme s'étend sur tous les états i, f car la condition restrictive dont était affectée l'expression (17) disparaît ici du fait même qu'on somme sur tous les intervalles $d\nu$. Connaissant $F(s)$, on obtient ensuite facilement $I(\nu)$ par inversion.

Le calcul de l'élément de matrice de (18) s'effectue grâce à deux hypothèses désormais courantes et que nous nous contenterons donc de mentionner.

1°) La première est une approximation du type Born-Oppenheimer qui consiste à séparer les coordonnées de translation des coordonnées électroniques en écrivant $\Psi_{tot} = \Psi_{tr} \cdot \Psi_{el}$. La relation (18) prend alors la forme

$$F(s) = |\vec{\mu}_0|^2 \cdot \sum_{if} \rho_i | \langle \Psi^{*f}_{tr} | \Psi^{i}_{tr} \rangle |^2 e^{-i\nu_{if} s} = |\vec{\mu}_0|^2 \cdot f(s) \qquad (19)$$

où $\vec{\mu}_0 = \langle \Psi^{*}_{el} | \vec{\mu} | \Psi_{el} \rangle$ est la valeur moyenne non perturbée du moment dipolaire absorbant, moyenne prise avec les seules fonctions d'onde électronique de l'atome actif. Les fonctions d'onde électroniques se trouvent ainsi éliminées du calcul concernant le profil de la raie.

2°) La deuxième hypothèse simplificatrice consiste à supposer que l'interaction entre les perturbateurs est négligeable, ce qui revient à écrire la fonction d'onde de translation de l'ensemble des perturbateurs sous forme d'un produit $\Psi_{tr} = \Psi_1 \ldots \Psi_N$ de N fonctions d'onde contenant chacune les coordonnées d'un seul perturbateur. Etant donné l'équivalence de tous les perturbateurs, la fonction $f(s)$ définie par (19) prend alors la forme

$$f(s) = [f(s)]^N \qquad (20)$$

où l'expression :

$$f(s) = \sum_{if} \rho_i | < \Psi^{*f} | \Psi^{i} > |^2 e^{-i\nu_{if} s} \qquad (21)$$

ne contient plus que les fonctions d'onde initiale et finale d'un seul atome perturbateur interagissant avec l'atome actif qui lui, rappelons-le, est supposé fixe dans l'espace. Si l'on suppose que le potentiel d'interaction V entre les deux atomes est fonction de la seule distance interatomique r, la fonction d'onde Ψ est solution d'une équation de Schrödinger :

$$H\Psi = E\Psi, \qquad (22)$$

dans laquelle l'hamiltonien H est donné par

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V(r) \qquad (23)$$

m étant la masse de l'atome perturbateur. En posant

$$\frac{2m}{\hbar^2} V(r) = \mathcal{U}(r), \qquad (24)$$

l'équation (22) prend la forme :

$$-\Delta\Psi + \mathcal{U}(r)\,\Psi = k^2\,\Psi \qquad (25)$$

où $k = \hbar^{-1}\sqrt{2mE}$, paramètre qui mesure le moment cinétique du mouvement de translation en unités $\hbar$.

On démontre dans la théorie quantique des collisions [25] que la fonction d'onde Ψ, dont les coordonnées sont celles de la fig. 2*a*, peut être exprimée par la relation

$$\Psi_k = e^{ikz} + r^{-1} \cdot \Phi(\theta)\, e^{ikr} \qquad (26)$$

où elle apparaît sous forme d'une onde incidente plane à laquelle se superpose une onde diffusée (voir fig. 8*b*).

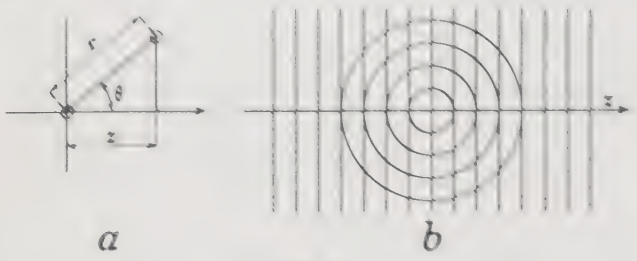

FIG. 8

On démontre également qu'il existe pour cette fonction le développement suivant :

$$\Psi_k(r,\theta) = \sum_l a_{kl}\, P_l(\cos\theta)\, \phi_{kl}(r) \qquad (27)$$

où la fonction d'onde radiale ϕ_{kl} satisfait à l'équation

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\phi}{dr}\right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2} - \mathfrak{U}(r)\right]\phi = 0\,. \qquad (28)$$

Le nombre entier l possède la signification d'un nombre quantique angulaire. Par ailleurs, la forme asymptotique de (28) est donnée par l'expression

$$\phi_{kl} = \frac{1}{kr}\,\sin\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta_{kl}\right) \text{ pour } r\to\infty\,, \qquad (29)$$

expression où figure une certaine constante δ_{kl} qui est reliée à la forme particulière de la fonction $\mathfrak{U}(r)$ de (28). Enfin les coefficients a_{kl} de (27) s'expriment en fonction des phases δ_{kl} selon la relation

$$a_{kl} = (2l+1)\, i^l\, e^{i\delta_{kl}}\,. \qquad (30)$$

Dans la suite de ce calcul nous désignerons les grandeurs se rapportant à l'état excité par un accent circonflexe, pour distinguer cet état de l'état de base. (Par ailleurs k'' et k' sont les valeurs de k associées respectivement à l'état excité et à l'état de base). Avec ces notations et celles introduites à partir de l'équation (22), l'expression (21) s'écrit

$$f(s) = \sum_{k'} \rho_{k'} \sum_{k''} |\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle|^2\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k''} - E_{k'})\,s} \qquad (31)$$

Les fonctions $\widehat{\Psi}_{k''}$ et $\Psi_{k'}$ ne sont naturellement pas orthogonales, car elles ne sont pas solution de la même équation, l'équation étant formée dans le premier cas avec le potentiel $\widehat{V}(r)$ de l'état excité, dans l'autre avec celui de l'état de base $V(r)$. En désignant la somme sur k'' de (31) par $\varphi(s)$ nous pouvons écrire

$$\varphi(s) = |\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle|^2 + \sum_{k'}{}' |\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle|^2\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k''} - E_{k'})\,s} \qquad (32)$$

Nous démontrerons alors qu'en utilisant le développement (27), le second terme de l'expression (32) peut s'écrire sous la forme

$$\sum_{k'}{}' |\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle|^2\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k''} - E_{k'})\,s} = 2\pi\frac{\mathbf{J}}{j}\sum_l 2\,(2l+1)\sum_{k'}{}' [\langle \phi_{k'l} \,|\, \widehat{\phi}_{k''l}\rangle]^2\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k''} - E_{k'})\,s}\,, \qquad (33)$$

$$\mathbf{J} = \langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \widehat{\Psi}_{k''}\rangle\,, \qquad j = \langle \widehat{\phi}_{k''} \,|\, \widehat{\phi}_{k''}\rangle \qquad (34)$$

Nous établissons la preuve de (33), en vérifiant d'abord la relation suivante :

$$\sum_{k'}{}' |\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle|^2\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k'} - E_{k''})\,s} = \mathbf{J}\,\langle \Psi^*_{k''} \,|\, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathrm{H}}s} \,|\, \Psi_{k''}\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}E_{k''}s}\,, \qquad (35)$$

où $\hat{\mathrm{H}}$ est l'hamiltonien associé à l'état excité de l'atome.

En substituant dans le second membre (35) le développement

$$\Psi_{k''} = \sum_{k'}{}' a_{k''k'}\,\widehat{\Psi}_{k'}\,, \qquad \text{avec } a_{k''k'} = \frac{1}{\mathbf{J}}\langle \widehat{\Psi}^*_{k''} \,|\, \Psi_{k'}\rangle\,,$$

nous retrouvons immédiatement le premier membre de cette relation qui se trouve ainsi vérifiée. Nous introduisons alors pour $\Psi_{k'}$ le développement (27) :

$$\Psi_{k'} = \sum_l a_{k'l}\, P_l\, \phi_{k'l}\,,$$

où $a_{k'l}$ est donné par (30), et nous posons

$$\phi_{k'l} = \sum_{k''} \beta_{k'k''l}\, \phi_{k''l}\,, \qquad \text{avec } \beta_{k'k''l} = \frac{1}{j}\langle \phi_{k'l} \,|\, \phi_{k''l}\rangle\,.$$

Nous obtenons alors

$$\mathbf{J}\,\langle \Psi^*_{k''} \,|\, e^{-\frac{i}{\hbar}\hat{\mathrm{H}}s} \,|\, \Psi_{k'}\rangle\, e^{\frac{i}{\hbar}E_{k'}s} = \mathbf{J}\sum_l \langle \Psi^*_{k''} \,|\, \sum_{k'} a_{k'l}\,\beta_{k'k''l}\, P_l\, \widehat{\phi}_{k''l}\rangle\, e^{-\frac{i}{\hbar}(E_{k''} - E_{k'})\,s}$$

en remarquant que $P_l\,\widehat{\phi}_{k''l}$ est fonction propre de $\hat{\mathrm{H}}$. Il ne reste plus qu'à substituer pour $\Psi^*_{k''}$ la valeur conjuguée de l'expression (27) et à intégrer sur θ, et nous retrouvons le second membre de (33), prouvant ainsi la validité de cette relation.

Nous considérons maintenant la fonction d'onde radiale $\phi_l(r)$. Conformément au modèle utilisé ici (fig. 7) ϕ est nul à l'extérieur du volume sphérique de rayon R et en raison de la continuité de la fonction d'onde nous devons exiger que celle-ci s'annule également sur la surface du volume. En supposant que le rayon R est suffisamment grand, nous pouvons, en nous approchant de la surface du volume, remplacer la fonction ϕ par son expression asymptotique (29). La condition $\phi(\mathrm{R}) = 0$ s'écrit alors pour deux valeurs successives du paramètre k :

$$k\mathrm{R} - \frac{\pi}{2}l + \delta_{kl} = \Lambda\pi\,, \qquad \Lambda \text{ entier} \qquad (36\,a)$$

$$(k+\Delta k)\,\mathrm{R} - \frac{\pi}{2}l + \delta_{kl} = (\Lambda+1)\,\pi\,. \qquad (36\,b)$$

Le paramètre k, qui en réalité, c'est-à-dire pour $R \to \infty$, est une variable continue, apparaît ici provisoirement sous une forme quantifiée avec le pas de quantification

$$\Delta k = \frac{\pi}{R}. \tag{37}$$

Le caractère infiniment petit des intervalles Δk nous autorise à remplacer la somme dans (33) par une intégration en écrivant

$$\sum_{k''} [\langle \psi_{k'l} \mid \widehat{\psi}_{k''l} \rangle]^2 \, e^{-\frac{i}{h}(E_{k''} - E_{k'})s} = \frac{1}{\Delta k} \int_{-\infty}^{+\infty} [\langle \psi_{k'l} \mid \widehat{\psi}_{k''l} \rangle]^2 \, e^{-\frac{i}{h}(E_{k''} - E_{k'})s} \, dk''. \tag{38}$$

Le calcul de la norme $j = \langle \widehat{\psi}^2_{k''} \rangle$ s'effectue également en remplaçant la fonction $\widehat{\psi}$ par son expression asymptotique, car les régions où l'écart de cette dernière par rapport à la fonction même est important, fournissent une contribution négligeable lorsque R devient très grand. Nous avons ainsi (en tenant compte du fait que (29) s'annule pour $r = R$) :

$$j = \langle \widehat{\psi}^2 \rangle = \frac{1}{k^2} \int_0^R \sin^2 \left(kr - \frac{\pi}{2} + \widehat{\delta} \right) dr = \frac{R}{2k^2}. \tag{39}$$

En substituant (37) dans (38), ensuite (38) et (39) dans (33) et finalement (33) dans (32) nous aboutissons à l'expression suivante :

$$\varphi(s) = |\langle \widehat{\Psi}^*_{k'} \mid \Psi_{k'} \rangle|^2 + J \cdot \frac{8}{k^2} \sum_l (2l+1) \int_{-\infty}^{+\infty} [\langle \psi_{k'l} \mid \psi_{k''l} \rangle]^2 \, e^{-\frac{i}{h}(E_{k''} - E_{k'})s} \, dk''. \tag{40}$$

Nous évaluons J et $\langle \Psi^*_{k'} \mid \Psi_{k'} \rangle$ en considérant la relation (26) qui montre que les produits $\widehat{\Psi}^*_{k''} \widehat{\Psi}_{k''}$ et $\widehat{\Psi}^*_{k'} \Psi_{k'}$ ont la forme $1 + 0(r^{-1})$. Les éléments de matrice sont par conséquent égaux au volume V à des termes de l'ordre de R^2 et R près, termes qui deviennent négligeables lorsque $R \to \infty$. Nous écrirons alors

$$\varphi(s) = 1 + \frac{1}{V} \cdot \frac{8}{k^2} \sum_l (2l+1) \int_{-\infty}^{+\infty} [\langle \psi_{k'l} \mid \widehat{\psi}_{k''l} \rangle]^2 \, e^{-\frac{i}{h}(E_{k''} - E_{k'})s} \, dk'', \tag{41}$$

en supprimant le facteur constant V^2 qui s'intègre à la constante multiplicative qui se trouve dès le début devant toutes nos expressions et dont la valeur est sans importance, puisque nous ne considérons que les valeurs relatives de l'intensité spectrale.

Comme l'indique l'équation (31), le passage de $\varphi(s)$ à $f(s)$ se fait en prenant la moyenne de Boltzmann sur les états initiaux k'. Nous désignons cette moyenne par le symbole $\ll \gg_B$ et nous obtenons ainsi, avec (41),

$$f(s) = 1 + \frac{1}{V} \left\langle\!\!\left\langle \frac{8}{k^2} \sum_l (2l+1) \, g_l(s) \right\rangle\!\!\right\rangle_B, \tag{42}$$

où

$$g_l(s) = \int_{-\infty}^{+\infty} [\langle \psi_{k'l} \mid \widehat{\psi}_{k''l} \rangle]^2 \, e^{-\frac{i}{h}(E_{k''} - E_{k'})s} \, dk''. \tag{43}$$

Nous substituons (42) dans (20) en introduisant la densité numérique $n = \frac{N}{V}$ et nous obtenons l'expression suivante pour la fonction $f(s)$, fonction qui selon (19) représente, à un facteur constant près, la transformée de Fourier du profil de la raie spectrale:

$$f(s) = \left[1 + \frac{1}{V} \left\langle\!\!\left\langle \frac{8}{k^2} \sum_l (2l+1) \, g_l(s) \right\rangle\!\!\right\rangle_B \right]^{nV}. \tag{44}$$

En posant $V \to \infty$ on obtient alors

$$f(s) = \exp \left\{ \left\langle\!\!\left\langle -\frac{8n}{k^2} \sum_l (2l+1) \, g_l(s) \right\rangle\!\!\right\rangle_B \right\}. \tag{45}$$

Le calcul de l'expression (43) de $g_l(s)$ s'effectue en remplaçant une fois de plus les fonctions d'onde par leurs expressions asymptotiques. Ceci est justifié, car ici encore les contributions aux éléments de matrice venant des régions où ψ diffère considérablement de son expression asymptotique deviennent négligeable lorsque R devient très grand. Nous substituons donc (29) dans (43) et, en posant $k' = k$, $k'' - k' = \varkappa$, nous obtenons :

$$g_l(s) = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\int_0^R \cos(\varkappa r + \widehat{\delta}_{(k+\kappa),l} - \delta_{k,l}) \, dr \right]^2 e^{-\frac{ih}{2\pi m}\left(k + \frac{\varkappa}{2}\right)\varkappa s} \, d\varkappa. \tag{46}$$

(Précisons qu'en toute rigueur il s'ajoute à ceci un terme dont l'intégrale contient le

$$\text{cosinus } [(k' + k'')\, r + \widehat{\delta} + \delta],$$

terme qui est négligeable du fait des oscillations rapides de ce cosinus). Nous posons maintenant

$$\widehat{\delta}_{(k+\kappa),l} - \delta_{k,l} = \widehat{\delta}_l - \delta_l + \Delta(\varkappa), \tag{47}$$

où seule la quantité $\Delta(\varkappa) = \widehat{\delta}_{(k+\kappa),l} - \widehat{\delta}_{k,l}$ dépend de la variable d'intégration $\varkappa$, ce qui nous permet de supprimer l'indice k dans les autres termes. Nous obtenons alors après quelques transformations algébriques et en intervertissant l'ordre des intégrations :

$$g_l(s) = -\frac{1}{8} \sin[2(\widehat{\delta}_l - \delta_l)] \cdot \int_0^R \int_0^R dr_1 \, dr_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ih}{2\pi m}\left(k + \frac{\varkappa}{2}\right)s\varkappa} \cdot \sin[\varkappa(r_1 + r_2) + 2\Delta] \, d\varkappa$$
$$- \frac{1 - \cos[2(\widehat{\delta}_l - \delta_l)]}{8} \cdot \int_0^R \int_0^R dr_1 \, dr_2 \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{ih}{2\pi m}\left(k + \frac{\varkappa}{2}\right)\varkappa s} \cdot \cos[\varkappa(r_1 + r_2) + 2\Delta] \, d\varkappa. \tag{48}$$

Le calcul de cette expression est possible grâce à une approximation, qui consiste à remplacer la fonction $\Delta(\varkappa)$ par les deux premiers termes de son développement de Taylor en posant :

$$\Delta(\varkappa) = \frac{p}{2}\varkappa + \frac{q}{2}\varkappa^2. \qquad (49)$$

Une difficulté apparente se présente du fait que nous introduisons ainsi deux nouveaux paramètres p et q, alors que les formules générales que nous nous proposons de retrouver ne dépendent que des phases $\widehat{\delta_1}$ et δ_1, mais cette difficulté disparaîtra, car p et q s'élimineront au cours du calcul. En substituant (49) dans (48), nous obtenons d'abord les relations suivantes :

$$I_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i\hbar}{2\pi m}\left(k+\frac{\varkappa}{2}\right)\varkappa s} \cdot \sin\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q\varkappa^2\right] d\varkappa$$

$$= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q'\varkappa^2 - \frac{\hbar}{2\pi m} k\varkappa\,|s|\right] d\varkappa$$

$$- \frac{i}{2}\frac{s}{|s|}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q'\varkappa^2 - \frac{\hbar}{2\pi m} k\varkappa\,|s|\right] d\varkappa; \qquad (50\,a)$$

$$I_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{i\hbar}{2\pi m}\left(k+\frac{\varkappa}{2}\right)\varkappa s} \cdot \cos\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q\varkappa^2\right] d\varkappa$$

$$= \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q'\varkappa^2 - \frac{\hbar}{2\pi m} k\varkappa\,|s|\right] d\varkappa$$

$$+ \frac{i}{2}\frac{s}{|s|}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q'\varkappa^2 - \frac{\hbar}{2\pi m} k\varkappa\,|s|\right] d\varkappa, \qquad (50\,b)$$

où

$$q' = q - \frac{\hbar}{4\pi m}|s|.$$

Les signes « valeur absolue » s'introduisent dans ces expressions du fait qu'on néglige des termes pour lesquels

$$\text{signe}\left(\frac{\hbar}{2\pi m} k\varkappa s\right) = \text{signe}\left[\varkappa(r_1+r_2) + p\varkappa + q'\varkappa^2\right].$$

En effet, dans ces termes, les intégrants oscillent rapidement et les valeurs des intégrales restent ainsi faibles.

Nous intégrons les expressions (50 *a*) et (50 *b*) en écrivant l'argument des sinus et cosinus sous forme d'un carré parfait. En posant

$$\frac{1}{2q'}\left(r_1 + r_2 + p - \frac{\hbar}{2\pi m} k\,|s|\right) = \varkappa_0; \qquad (51)$$

nous obtenons ainsi :

$$\varkappa\left(r_1 + r_2 + p - \frac{\hbar}{2\pi m} k\,|s|\right) + q'\varkappa^2 = q'(\varkappa+\varkappa_0)^2 - q'\varkappa_0^2. \qquad (52)$$

Les intégrales (50 *a*) et (50 *b*) deviennent alors :

$$I_1 = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty} \sin\left[q'(\varkappa+\varkappa_0)^2 - q'\varkappa_0^2\right] d\varkappa - \frac{i}{2}\frac{s}{|s|}\int_{-\infty}^{+\infty} \cos\left[q'(\varkappa+\varkappa_0)^2 + q'\varkappa_0^2\right] d\varkappa$$

$$= \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2\pi}{q'}}\left[-\sin(q'\varkappa_0^2) + \cos(q'\varkappa_0^2)\right] - \frac{i}{4}\frac{s}{|s|}\sqrt{\frac{2\pi}{q'}}\left[\sin(q'\varkappa_0^2) + \cos(q'\varkappa_0^2)\right]; \qquad (53\,a)$$

$$I_2 = \frac{1}{4}\sqrt{\frac{2\pi}{q'}}\left[\sin(q'\varkappa_0^2) + \cos(q'\varkappa_0^2)\right] + \frac{i}{4}\frac{s}{|s|}\sqrt{\frac{q'}{2\pi}}\left[-\sin(q'\varkappa_0^2) + \cos(q'\varkappa_0^2)\right]. \qquad (53\,b)$$

En substituant ces expressions dans (48), il nous reste à effectuer l'intégration sur les variables spatiales r_1 et r_2. Ces variables ayant la signification de rayons vecteurs, leur valeur est toujours positive et le domaine d'intégration est donc le quadrant positif D_1 de la figure 9*a*. En effectuant le changement de variables suivant :

$$2q'\varkappa_0 = r_1 + r_2 + p - \frac{\hbar}{2\pi m} k\,|s| = x, \qquad (54)$$

nous transformons ce domaine en un domaine D_2 représenté dans la figure 9 *b*. Nos intégrales prennent alors la forme

$$\int_0^R\int_0^R dr_1\,dr_2 \begin{Bmatrix}\sin(q'\varkappa_0^2)\\ \cos(q'\varkappa_0^2)\end{Bmatrix} = \int_{D_2} \begin{Bmatrix}\sin\left(\frac{x^2}{4q'}\right)\\ \cos\left(\frac{x^2}{4q'}\right)\end{Bmatrix} dx\,dr_1. \qquad (55)$$

En examinant ces intégrales on constate que la contribution la plus importante provient de la région située aux environs de $x = 0$ (région hachurée dans la figure 9*b*), car ailleurs les oscillations de l'intégrant deviennent très rapides. Il est donc légitime d'introduire comme limites d'intégration dans (55) les valeurs suivantes

$-\infty$ et $+\infty$ pour la variable x,

0 et $p - \dfrac{\hbar}{2\pi m} k\,|s|$ pour la variable r_1.

Nous obtenons alors

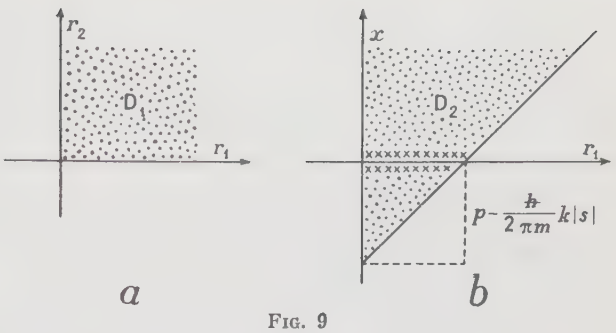

FIG. 9

$$\int_0^R \int_0^R dr_1\, dr_2 \begin{Bmatrix} \sin(q' \varkappa_0^2) \\ \cos(q' \varkappa_0^2) \end{Bmatrix} = \int_0^{p - \frac{\hbar}{2\pi m} k\,|s|} dr_1 \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \begin{Bmatrix} \sin\left(\dfrac{x^2}{4q'}\right) \\ \cos\left(\dfrac{x^2}{4q'}\right) \end{Bmatrix} dx = \frac{\hbar}{2\pi m} k\,|s| \cdot \sqrt{2\pi q'}\,. \qquad (56)$$

[Nous ne tenons pas compte d'un terme indépendant de s, terme qui s'éliminera au moment où on prendra la transformée de Fourier de $f(s)$].

L'expression (48) prend ainsi la forme

$$g_1(s) = \frac{i}{16} \frac{\hbar}{m} k\, s\, \sin\left[2(\widehat{\delta_1 - \delta_1})\right] - \frac{1}{16} \frac{\hbar}{m} k\,|s|\, \{1 - \cos\left[2(\widehat{\delta_1 - \delta_1})\right]\}\,. \qquad (57)$$

Nous constatons que les paramètres auxiliaires p et q de l'équation (49) se sont effectivement éliminés.

En substituant (57) dans (45) nous pouvons écrire

$$f(s) = e^{-\frac{E}{2}|s| - iDs} \qquad (58)$$

où les paramètres D et E sont donnés par :

$$D = -\left\langle\!\!\left\langle \frac{n\hbar}{2km} \sum_1 (2l+1) \sin\left[2(\widehat{\delta_1 - \delta_1})\right] \right\rangle\!\!\right\rangle_B, \qquad (59\,a)$$

$$E = \left\langle\!\!\left\langle \frac{n\hbar}{km} \sum_1 (2l+1) \{1 - \cos\left[2(\widehat{\delta_1 - \delta_1})\right]\} \right\rangle\!\!\right\rangle_B. \qquad (59\,b)$$

Le profil de la raie obtenu par inversion de l'intégrale de Fourier (18) devient alors

$$I(\nu) = C^{te} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} f(s)\, e^{i\nu s}\, ds = C^{te} \frac{E}{(\nu - D)^2 + \left(\dfrac{E}{2}\right)^2}. \qquad (60)$$

Nous retrouvons ainsi le profil de Lorentz (8) où les paramètres D et E ont leur signification habituelle de déplacement et de demi-largeur de la raie. (Notons que la fréquence ν qui figure dans (60) est ici mesurée à partir de la fréquence ν_0 ; elle a donc la même signification que la fréquence $\nu - \nu_0$ de la formule (8)).

Les expressions (59 *a*) et (59 *b*) représentent les formules de Lindholm généralisées. En effet, on peut montrer, comme cela résulte d'ailleurs également du calcul que nous présenterons dans le paragraphe suivant, qu'en établissant la correspondance entre les grandeurs quantiques et les grandeurs classiques on identifie les formules (59 *a*) et (59 *b*) aux formules de Lindholm (9). Nous insistons cependant sur le fait que sous certaines conditions la phase $2(\widehat{\delta_1 - \delta_1})$ des formules quantiques peut acquérir une valeur différente de celle de la phase classique η calculée selon la formule (7), ce qui signifie que, dans ce cas, l'approximation classique cesse d'être valable. En principe les formules (59 *a*) et (59 *b*) constituent donc un résultat plus général que celui que l'on obtient par la simple théorie quasi-classique.

En déduisant les formules (59 *a*) et (59 *b*), nous avions supposé que l'atome actif était fixe dans l'espace et que seuls les atomes perturbateurs se déplaçaient. Cette hypothèse est en défaut dans beaucoup de cas expérimentaux, où la masse de l'atome actif est d'un ordre de grandeur comparable à celui de la masse des perturbateurs. Nous proposons donc d'adapter les formules à ces cas en y remplaçant la masse du perturbateur par la masse réduite du couple atome + perturbateur. C'est de cette façon que nous appliquerons dans la suite de ce travail les formules (59 *a*) et (59 *b*), dans lesquelles la lettre m désignera donc désormais la masse réduite du couple formé par les deux atomes au moment du choc.

C. — Le calcul de perturbation

Les formules de Lindholm quantiques (59 *a*) et (59 *b*) expriment le déplacement et l'élargissement d'une raie spectrale en fonction des grandeurs δ_1. Ces grandeurs représentent selon (29) les phases intervenant dans la forme asymptotique de la fonction d'onde qui décrit le choc entre l'atome actif et le perturbateur. Elles sont déterminées par l'allure du potentiel d'interaction entre les deux particules. La théorie quantique des chocs corpusculaires fournit des méthodes permettant de calculer ces phases pour un

potentiel donné [26], mais il est souvent impossible d'effectuer ce calcul de façon rigoureuse.

C'est précisément le cas pour le type de potentiels que l'on considère dans la théorie de l'élargissement des raies spectrales et c'est pourquoi nous sommes obligés de faire appel aux méthodes d'approximation.

Parmi ces méthodes, nous avons choisi le calcul de perturbation courant qui nous semble être le mieux adapté au problème que nous étudions. Ce calcul sera appliqué de la façon suivante

A l'approximation 0, nous représentons l'interaction entre l'atome et le perturbateur par un potentiel de sphères rigides défini comme suit :

$$\left.\begin{aligned} V_0(r) &= 0 \qquad \text{pour } r > \sigma\,, \\ V_0(r) &= \infty \qquad \text{pour } r < \sigma\,, \end{aligned}\right\} \tag{61}$$

où σ est la somme des rayons des deux sphères qui symbolisent les atomes. A ce potentiel nous ajoutons un potentiel V′, comprenant une partie attractive et une partie répulsive (fig. 10) selon les conceptions généralement admises sur les interactions moléculaires. Le potentiel V′ sera traité comme une perturbation.

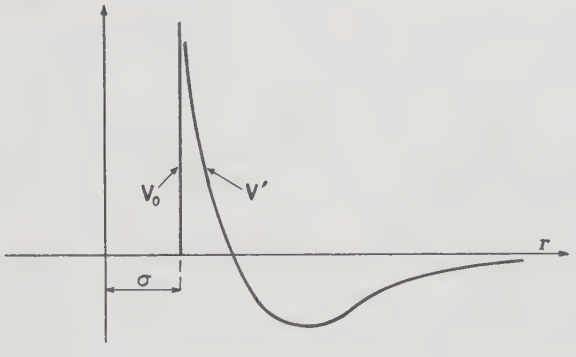

Fig. 10

Ce modèle nous semble raisonnable, car il permet de tenir compte du fait des dimensions finies des atomes. Ce fait a été négligé dans les théories précitées, ce qui est parfois justifié, mais nous nous proposons de montrer que sous certaines conditions il peut avoir une influence sur la valeur du déplacement et de l'élargissement. Par ailleurs, le modèle nous permettra de traiter de façon simple les forces répulsives dont l'étude est un des buts de ce travail. Remarquons qu'en posant $\sigma = 0$ et en ne considérant que les forces attractives, nous devons retrouver les résultats de la théorie de Weisskopf-Lindholm qui se trouvera ainsi confirmée.

Les fonctions d'onde ψ_{kl} sont solution de l'équation de Schrödinger radiale (28). Nous calculons donc ψ^0_{kl}, c'est-à-dire la fonction d'onde à l'approximation 0, en substituant dans cette équation le potentiel donné par (61). Ceci revient à considérer pour $r > \sigma$ l'équation de mouvement de la particule libre

$$\frac{1}{r^2}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\psi = 0 \tag{62}$$

et à imposer en plus à la fonction ψ la condition :

$$\psi(\sigma) = 0\,. \tag{63}$$

L'équation (62) possède la solution générale [27] :

$$\psi = C_1\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{1+1/2}(kr) + C_2\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{-1-1/2}(kr)\,, \tag{64}$$

où $J_{1+1/2}$ et $J_{-1-1/2}$ sont les fonctions de Bessel sphériques. La fonction (64) satisfait à la condition (63), si nous l'écrivons sous la forme

$$\psi^0_{kl} = C\cdot\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} \{J_{-1-1/2}(k\sigma)\, J_{1+1/2}(kr) - J_{1+1/2}(k\sigma)\, J_{-1-1/2}(kr)\}. \tag{65}$$

Nous déterminons la constante C de façon que ψ^0_{kl} possède la forme asymptotique (29) exigée par les conditions de normalisation posées dans le paragraphe précédent. Etant donné les expressions asymptotiques suivantes pour les fonctions de Bessel :

$$\left\{\begin{aligned} &\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{1+1/2}(kr) \to \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{\pi}{2}l\right) \\ &\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{-1-1/2}(kr) \to (-1)^l \frac{1}{kr}\cos\left(kr - \frac{\pi}{2}l\right), \end{aligned}\right. \tag{66}$$

on vérifie facilement que ψ^0_{kl}, prend la forme asymptotique (29) lorsque l'on pose

$$\psi^0_{kl} = [J^2_{1+1/2}(k\sigma) + J^2_{-1-1/2}(k\sigma)]^{-1/2}\left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} \{J_{-1-1/2}(k\sigma)\, J_{1+1/2}(kr) - J_{1+1/2}(k\sigma)\, J_{-1-1/2}(kr)\}. \tag{67}$$

Cette relation représente donc la solution exacte de l'équation de Schrödinger (28) pour le potentiel de sphères rigides sans interaction (61).

Nous posons maintenant :

$$\psi_{kl} = \psi^0_{kl} + \chi_{kl}, \tag{68}$$

où χ_{kl} est la perturbation de la fonction d'onde due au potentiel V′. En substituant (68) dans l'équation de Schrödinger (28) on obtient pour χ_{kl} l'équation approchée suivante :

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\chi}{dr}\right) + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right]\chi = \mathcal{U}(r)\,\psi^0_{kl}, \tag{69}$$

dans laquelle

$$\mathfrak{U}(r) = \frac{2m}{\hbar^2} V'(r).$$

On exprime alors χ_{kl} au moyen d'une fonction de Green en écrivant [28]

$$\chi_{kl}(r) = \int_0^\infty G(r, r')\, \mathfrak{U}(r')\, \psi^0_{kl}(r')\, r'^2\, dr' . \quad (70)$$

La fonction de Green $G(r, r')$ doit alors satisfaire à l'équation

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2 \frac{dG(r, r')}{dr}\right] + \left[k^2 - \frac{l(l+1)}{r^2}\right] G(r, r') = \frac{\delta(r - r')}{r'^2} \quad (71)$$

que l'on vérifie facilement en substituant (70) dans (69). Pour $r \neq r'$ le second membre de (71) est zéro. Cette équation est alors égale à l'équation (62) de la particule libre dont une solution est ψ^0_{kl}. Soit $\Phi_{kl}(r)$ une autre solution, inconnue pour le moment, de cette équation, on peut poser

$$G(r, r') = \begin{cases} \psi^0_{kl}(r) \cdot \Phi_{kl}(r') & \text{pour} \quad r < r' \\ \Phi_{kl}(r) \cdot \psi^0_{kl}(r') & \text{pour} \quad r > r' \end{cases} \quad (72)$$

et la fonction $G(r, r')$ ainsi définie est alors une solution possible de l'équation (71) à laquelle elle satisfait pour toutes les valeurs $r \neq r'$. En plus, la forme même de (72) assure la continuité de $G(r, r')$ pour $r = r'$. Pour être la solution requise, il suffit maintenant que $G(r, r')$ satisfasse à l'équation (71) également pour $r = r'$.

Nous examinons le comportement en ce point de la solution présumée (72), en intégrant les deux membres de (71) sur une région infinitésimale autour de $r = r'$. Cela donne

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{r'-\varepsilon}^{r'+\varepsilon} \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left[r^2 \frac{dG(r, r')}{dr}\right] dr = \frac{1}{r'^2}, \quad (73)$$

car la contribution du deuxième terme du premier membre de (71) est nulle. Par ailleurs nous pouvons écrire

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \int_{r'-\varepsilon}^{r'+\varepsilon} \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2 \frac{dG(r, r')}{dr}\right) dr = \frac{1}{r'^2} \lim_{\varepsilon \to 0} \left| r^2 \frac{dG(r, r')}{dr} \right|_{r'-\varepsilon}^{r'+\varepsilon}, \quad (74)$$

de sorte que l'équation (73) prenne la forme :

$$\lim_{\varepsilon \to 0} \left| r^2 \frac{dG(r, r')}{dr} \right|_{r'-\varepsilon}^{r'+\varepsilon} = 1 . \quad (75)$$

(La raison pour laquelle cette expression n'est pas nulle est que la pente de la fonction $G(r, r')$ n'est pas la même des deux côtés du point $r = r'$).

La relation (75) nous permet maintenant de déterminer la fonction Φ_{kl} de (72) mais, comme nous pouvons le constater, il nous suffit de connaître sa forme asymptotique pour $r \to \infty$. En effet, ayant pour but le calcul des constantes δ_l, nous devons obtenir la forme asymptotique (29) de la fonction d'onde ψ_{kl}, car c'est elle que définit ces constantes. Selon (68) cela revient alors à déterminer la forme asymptotique de χ_{kl}, laquelle fait à son tour intervenir la forme asymptotique pour $r \to \infty$ de la fonction $G(r, r')$ comme cela résulte de (70). Or, les formules (72) montrent qu'on obtient la forme asymptotique de $G(r, r')$ en remplaçant précisément les Φ_{kl} par leurs expressions asymptotiques.

Nous distinguons les expressions asymptotiques des fonctions elles-mêmes en les mettant entre deux accolades. Ainsi $\{\Phi_{kl}\}$, $\{\psi^0_{kl}\}$, $\{\chi_{kl}\}$ signifient les expressions asymptotiques de Φ_{kl}, ψ^0_{kl}, χ_{kl} pour $r \to \infty$ ou $r' \to \infty$, et $\{G(r, r'\}$ celle de $G(r, r')$ pour $r \to \infty$ uniquement.

Nous posons à titre d'essai

$$\{\Phi_{kl}(r)\} = -\frac{1}{r}\cos\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta^0_l\right), \quad (76)$$

où δ^0_l est la phase qui figure dans l'expression asymptotique

$$\{\psi^0_{kl}\} = \frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta^0_l\right) \quad (77)$$

de la fonction d'onde à l'approximation 0, dont l'expression générale est donnée par la relation (67). En substituant (76) dans (72), nous obtenons :

$$\{G(r, r')\} = \begin{cases} -\frac{1}{kr}\sin\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta^0_l\right)\cdot\frac{1}{r'}\cos\left(kr' - \frac{\pi}{2}l + \delta^0_l\right) = \overset{<}{G} \\ \qquad (\text{pour } r < r') \\ -\psi^0_{kl}(r')\,\frac{1}{r}\cos\left(kr - \frac{\pi}{2}l + \delta^0_l\right) = \overset{>}{G} \\ \qquad (\text{pour } r > r') \end{cases} \quad (78)$$

Notons bien que dans la deuxième ligne de cette expression la fonction $\psi^0_{kl}(r')$ ne peut pas être remplacée par son expression asymptotique, car l'inégalité $r > r'$ ne renseigne pas sur l'ordre de grandeur de r'. Il en est autrement pour l'inégalité $r < r'$ de la première ligne, qui signifie que lorsque r est grand, r' l'est également, de sorte que dans les deux cas les expressions asymptotiques peuvent être utilisées.

Examinons maintenant la validité de la fonction d'essai (76). On voit facilement que celle-ci est solution de l'équation de Schrödinger (62) de la particule libre, remplissant ainsi la première condition qui lui est imposée. Il suffit donc qu'elle vérifie en plus la relation (75). Pour $r = r' \pm \varepsilon$ l'équation (78) prend la forme :

$$\{G(r,r')\} = \begin{cases} -\dfrac{1}{kr}\sin\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\dfrac{1}{r'}\cos\left(kr'-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right), & \text{pour} \quad r=r'-\varepsilon \\ -\dfrac{1}{kr'}\sin\left(kr'-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\dfrac{1}{r}\cos\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right), & \text{pour} \quad r=r'+\varepsilon \end{cases} \tag{79}$$

(Le fait que dans cette expression $r \approx r'$ nous autorise à utiliser pour ψ_{kl}^0 la forme asymptotique (77)). Il vient alors :

$$r^2\frac{d}{dr}\{G(r,r')\} = \begin{cases} r^2\left[-\dfrac{k}{r}\cos\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)+\dfrac{1}{r^2}\sin\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\right]\dfrac{1}{kr'}\cos\left(kr'-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right) \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad r=r'-\varepsilon \\ r^2\left[\dfrac{k}{r}\sin\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)+\dfrac{1}{r^2}\cos\left(kr-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\dfrac{1}{kr'}\sin\left(kr'-\dfrac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\right] \\ \qquad\qquad \text{pour} \quad r=r'+\varepsilon. \end{cases} \tag{80}$$

En remplaçant dans cette expression r par r' et en soustrayant la première ligne de la deuxième on obtient :

$$\lim\left| r^2\frac{dG(r,r')}{dr}\right|_{r'-\varepsilon}^{r'+\varepsilon} = \sin^2\left(kr'-\frac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)+\cos^2\left(kr'-\frac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)=1.$$

La relation (75) est ainsi vérifiée, ce qui prouve la validité de la fonction d'essai (76). Nous pouvons alors déterminer la forme asymptotique de χ_{kl} en substituant (80) dans (70), ce qui donnerait à première vue :

$$\{\chi_{kl}(r)\} = \int_0^r \overset{>}{G}\,\mathcal{U}(r')\,\psi_{kl}^0(r')\,r'^2\,dr' + \int_r^\infty \overset{<}{G}\,\mathcal{U}(r')\,\{\psi_{kl}(r')\}\,r'^2\,dr'. \tag{81}$$

En réalité, seul le premier terme de cette expression est à retenir. En effet, lorsque r tend vers l'infini, comme l'implique le fait que (81) est une expression asymptotique, le deuxième terme tend, lui, vers zéro. La relation (81) prend donc la forme

$$\{\chi_{kl}(r)\} = \int_0^\infty \overset{>}{G}\,\mathcal{U}(r')\,\psi_{kl}^0(r')\,r'^2\,dr' \tag{82}$$

et en substituant pour $\overset{>}{G}$ l'expression donnée par (78), nous obtenons

$$\{\chi_{kl}(r)\} = -k\,\langle\psi_{kl}^0\,|\,\mathcal{U}\,|\,\psi_{kl}^0\rangle\cdot\frac{1}{kr}\cos\left(kr-\frac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right). \tag{83}$$

En ajoutant à ceci l'expression asymptotique de la fonction d'onde non perturbée (77), nous obtenons l'expression asymptotique de la fonction d'onde perturbée qui s'écrit ainsi

$$\{\psi_{kl}(r)\} = \frac{1}{kr}\left[\sin\left(kr-\frac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right) - k\,\langle\psi_{kl}^0\,|\,\mathcal{U}\,|\,\psi_{kl}^0\rangle\cdot\cos\left(kr-\frac{\pi}{2}l+\delta_l^0\right)\right]. \tag{84}$$

Nous comparons (84) à la forme générale (29) :

$$\{\psi_{kl}\} = \frac{1}{kr}\sin\left(kr-\frac{\pi}{2}l+\delta_l\right)$$

et nous obtenons alors pour la phase δ_l la relation suivante :

$$\boxed{\delta_l = \delta_l^0 - k\,\langle\psi_{kl}^0\,|\,\mathcal{U}\,|\,\psi_{kl}^0\rangle\ .} \tag{85}$$

Cette formule nous permet de calculer les phases δ_l lorsque la forme fonctionnelle du potentiel interatomique $V(r)$ est connue.

Nous revenons maintenant au problème de l'élargissement par chocs des raies spectrales; nous avons alors à considérer un certain potentiel d'interaction $V(r)$ lorsque l'atome actif se trouve à l'état de base et un autre potentiel $\widehat{V}(r)$ lorsqu'il est à l'état excité.

En appliquant alors la formule de perturbation (85) successivement à ces deux états, nous déterminons les phases δ_l et $\widehat{\delta}_l$ et, en substituant leur différence dans les formules de Lindholm (59*a*) et (59*b*), nous obtenons le déplacement et l'élargissement de la raie spectrale.

Comme première application de cette méthode nous nous proposons de retrouver les formules (12) de la théorie quasi-classique en partant des mêmes hypothèses, à savoir un potentiel d'interaction $V(r) = \dfrac{C^{te}}{r^6}$ et des atomes ponctuels. Selon cette dernière hypothèse nous posons $\sigma = 0$ ce qui conduit naturellement à $\delta_l^0 = 0$.

En appliquant (85) nous pouvons donc écrire

$$2\,(\widehat{\delta}_l - \delta_l) = -2k\,\langle\psi_{kl}^0\,|\,\widehat{\mathcal{U}} - \mathcal{U}\,|\,\psi_{kl}^0\rangle \tag{86}$$

où selon (24) (5) et (6) :

$$\widehat{\mathcal{U}} - \mathcal{U} = \frac{2m}{\hbar^2}(\widehat{V} - V) = -4\pi\frac{m}{\hbar}\frac{b}{r^6} \tag{87}$$

Par ailleurs la relation (67) prend, pour $\sigma = 0$, la forme

$$\psi^0_{kl} = \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{l+1/2}(kr)\,, \qquad (88)$$

car on a alors $J_{l+1/2}(k\sigma) = J_{l+1/2}(0) = 0$. En substituant (88) dans (86) nous obtenons

$$2(\widehat{\delta}_l - \delta_l) = 4\pi^2 \frac{m}{\hbar} b \int_0^\infty \frac{1}{r^6} J^2_{l+1/2}(kr)\cdot r\, dr. \qquad (89)$$

Nous effectuons le calcul de l'intégrale qui figure dans cette relation en utilisant pour $J_{l+1/2}(kr)$ des expressions approchées connues, expressions qui sont valables pour les grandes valeurs de l'indice et de l'argument de la fonction de Bessel.

Cette dernière condition correspond exactement à notre cas, puisque nous essayons de retrouver les formules classiques, ce qui revient à supposer que les paramètres quantiques prennent des valeurs importantes. Il existe alors trois expressions différentes pour $J_{l+1/2}$ correspondant chacune à l'un des trois cas suivants : $1 > kr$, $1 < kr$ et $1 \approx kr$ [29].

Nous négligeons le troisième de ces cas, car les chocs auxquels il s'applique sont beaucoup moins nombreux que ceux des deux autres cas. Les relations que nous faisons intervenir sont alors les suivantes :

$$J_{l+1/2}(kr) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{l[\mathrm{th}\,\beta - \beta]}}{\sqrt{2l\,\mathrm{th}\,\beta}} \qquad (90\,a)$$

pour $kr < l$

où $\dfrac{l}{kr} = \mathrm{ch}\,\beta$

$$J_{l+1/2}(kr) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\sqrt{kr\sin\alpha}} \cos\left[l(\mathrm{tg}\,\alpha - \alpha) - \frac{\pi}{4}\right]$$

pour $kr > l$ (90 b)

où $\dfrac{l}{kr} = \cos\alpha\,.$

La fonction (90 a) montre une décroissance exponentielle lorsque kr diminue en s'éloignant de la valeur 1. La contribution dans (89) de l'intégrant formé avec (90 a) est alors négligeable. Quant à la fonction (90 b), nous la portons au carré et nous remplaçons le carré du cosinus par la valeur 1/2. Nous obtenons ainsi les expressions effectives suivantes :

$$\left.\begin{aligned} J^2_{l+1/2}(kr) &= 0 && \text{pour } kr < l \\ J^2_{l+1/2}(kr) &= \frac{1}{\pi}\frac{1}{\sqrt{k^2r^2 - l^2}} && \text{pour } kr > l \end{aligned}\right\} \qquad (91)$$

Eu substituant ceci dans (89), nous avons :

$$2(\widehat{\delta}_l - \delta_l) = 4\pi \frac{m}{\hbar} b \cdot \int_{1/k}^\infty \frac{1}{r^6} \frac{r}{\sqrt{k^2r^2 - l^2}}\, dr \qquad (92)$$

Dans cette expression l'intégrale possède la valeur:

$$\int_{1/k}^\infty \frac{1}{r^6} \frac{r}{\sqrt{k^2r^2 - l^2}}\, dr = \frac{3\pi}{16}\frac{k^4}{l^5},$$

d'où finalement :

$$2(\widehat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{3\pi^2}{4}\frac{m}{\hbar}\frac{k^4}{l^5} b\,. \qquad (93)$$

Avec ce résultat, les formules (59 a) et (59 b) s'écrivent :

$$\left\{\begin{aligned} D &= -\frac{n\hbar}{2km}\sum_l (2l+1)\,\sin\left(\frac{3\pi^2}{4}\,\frac{m}{\hbar}\,\frac{k^4}{l^5}\,b\right) \\ E &= \frac{n\hbar}{km}\sum_l (2l+1)\left\{1 - \cos\left(\frac{3\pi^2}{4}\,\frac{m}{\hbar}\,\frac{k^4}{l^5}\,b\right)\right\}. \end{aligned}\right. \qquad (94)$$

(Nous faisons abstraction de la distribution de Boltzmann des états initiaux).

Pour identifier les expressions (94) aux formules de Lindholm classiques (12), il suffit d'établir la correspondance entre les grandeurs quantiques k et l et les grandeurs classiques v et ρ. Nous rappelons donc que k mesure le moment cinétique et l le moment angulaire du mouvement de translation en unités $\hbar$. En exprimant k et l par ρ et v grâce aux relations :

$$\left.\begin{aligned} \hbar k &= mr \\ \hbar l &= mv\rho \end{aligned}\right\} \quad \text{d'où } l = k\rho\,, \qquad (95)$$

on constate l'identité entre les formules (94) et les formules classiques (12).

Comme premier résultat, la méthode de perturbation présentée dans ce paragraphe permet donc de retrouver les formules classiques comme cas limite de la théorie quantique. Dans l'un des paragraphes suivants nous montrerons alors que ce calcul peut également rendre compte de certains phénomènes dépassant le cadre de la théorie classique.

D. — Le rayon réel des atomes

Dans la théorie qui conduit aux formules (12) et (94), les atomes sont considérés comme ponctuels, ce qui est impliqué dans le fait que les trajectoires du mouvement de translation sont considérées comme des droites ininterrompues pour toutes les valeurs du paramètre d'impact ρ. En d'autres termes, alors que l'on fait intervenir le potentiel d'interaction entre les atomes pour déterminer la fréquence émise ou absorbée au moment du choc, on néglige l'influence de ce potentiel sur les trajectoires.

En réalité, cette hypothèse n'est applicable qu'aux chocs pour lesquels le paramètre d'impact est supérieur à une certaine valeur que nous appellerons le rayon réel des atomes. En effet, dans ce cas la modification de la trajectoire par le potentiel d'interaction est relativement peu importante (fig. 11 a), alors que dans le cas contraire il se produit un renversement de la trajectoire provoqué par le fait que les

centres des atomes ne peuvent pas s'approcher au-delà d'une distance correspondant à la somme de leurs rayons réels (fig. 11 *b*). La question que nous étudierons dans ce paragraphe est de savoir si ce dernier fait peut avoir une influence notable sur la valeur de D et E.

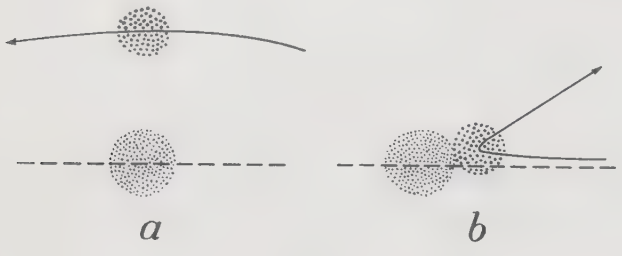

Fig. 11

Une définition exacte du rayon réel ne peut naturellement être donnée qu'en liaison avec un modèle représentant l'interaction entre les atomes au moment d'un choc. Nous considérons donc le modèle de sphères rigides, introduit dans le paragraphe précédent en assimilant le rayon réel des atomes à celui de ces sphères. Dans le présent paragraphe, nous étudions ce modèle par la méthode classique en effectuant un calcul analogue à celui de la théorie de Weisskopf-Lindholm. Dans un autre paragraphe, nous discuterons ensuite le modèle dans le cadre de la théorie quantique en utilisant la formule de perturbation déduite précédemment.

Nous adoptons les mêmes notations que dans le paragraphe précédent en désignant par σ la somme des rayons des deux sphères rigides et par V' le potentiel qui se superpose à celui du mur vertical. En négligeant l'influence du potentiel V' sur les trajectoires, notre point de départ est analogue à celui de la théorie de Weisskopf-Lindholm.

Deux cas essentiellement différents peuvent alors se présenter.

1°) $\rho > \sigma$: le paramètre d'impact étant supérieur à la somme des rayons des deux sphères rigides, celles-ci ne se touchent à aucun moment et le mouvement est alors décrit par une droite ininterrompue (fig. 12 *a*).

2°) $\rho < \sigma$: un choc élastique a lieu entre les deux sphères. Le mouvement est alors décrit par deux droites dont l'une correspond à l'état avant le choc, l'autre à l'état après le choc. (fig. 12 *b*).

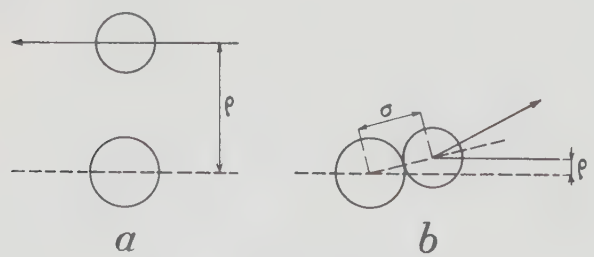

Fig. 12

Pour simplifier, nous appellerons « chocs non centraux » et « chocs centraux » les rencontres correspondant respectivement à l'un et l'autre des deux cas, c'est-à-dire :

$\rho > \sigma$: chocs non centraux,

$\rho < \sigma$: chocs centraux.

Comme dans le cas des atomes ponctuels, la variation de la distance internucléaire en fonction du temps est donnée par la relation :

$$r(t) = \sqrt{v^2 t^2 + \rho^2}, \qquad (96)$$

relation valable aussi bien pour les chocs non centraux que centraux. En ce qui concerne le déphasage total $\eta_\rho = 2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} \Delta\nu \, dt$, il est maintenant préférable de l'écrire, en gardant r comme variable d'intégration au lieu d'utiliser comme précédemment t.

On a alors, compte tenu de (96),

(4.2)
$$\eta = \frac{4\pi}{v} \int_{r_0}^{\infty} \Delta\nu(r) \frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}} \qquad (97)$$

où r_0, la valeur minimum de r, est égale à ρ pour les chocs non centraux et à σ pour les chocs centraux, comme cela résulte immédiatement des figures 12 *a* et 12 *b*. On obtient ainsi :

$$\eta^{(nc)} = \frac{4\pi}{v} \int_{\rho}^{\infty} \Delta\nu(r) \frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}} \qquad (98\,a)$$

$$\eta^{(c)} = \frac{4\pi}{v} \int_{\sigma}^{\infty} \Delta\nu(r) \frac{r\,dr}{\sqrt{r^2 - \rho^2}} \qquad (98\,b)$$

Le calcul de D et E, donnés par les formules de Lindholm (9), s'effectue en intégrant séparément dans les deux domaines $0 \leqslant \rho \leqslant \sigma$ et $\sigma \leqslant \rho \leqslant \infty$, car dans le premier intervient l'expression (98 *b*) et dans le second l'expression 98 *a*). Le déplacement et l'élargissement s'écrivent ainsi sous forme d'une somme de deux termes, l'un correspondant aux chocs centraux et l'autre aux chocs non centraux :

$$D = D_c + D_{nc} \; ; \qquad E = E_c + E_{nc}, \qquad (99)$$

où les différentes contributions sont données par :

$$\begin{cases} D_c = vn \int_0^{\sigma} \rho\, d\rho \, \sin \eta^{(c)} \\ E_c = 2vn \int_0^{\sigma} \rho\, d\rho \, (1 - \cos \eta^{(c)}) \end{cases}$$

chocs centraux (100 *a*)

$$\begin{cases} D_{nc} = vn \int_{\sigma}^{\infty} \rho\, d\rho \, \sin \eta^{(nc)} \\ E_{nc} = 2vn \int_{\sigma}^{\infty} \rho\, d\rho \, (1 - \cos \eta^{(nc)}). \end{cases}$$

chocs non centraux (100 *b*)

Nous calculons d'abord la contribution due aux chocs centraux. En introduisant la loi d'interaction

$\Delta\nu = -\frac{b}{r^6}$ dans la formule (98 b) nous obtenons :

$$\eta = -\frac{4\pi b}{v}\int_\sigma^\infty \frac{1}{r^6}\frac{r\,dr}{\sqrt{r^2-\rho^2}}. \qquad (101)$$

En posant : $\sqrt{r^2-\rho^2} = x$, nous avons

$$\eta = -\frac{4\pi b}{v}\int_{\sqrt{\sigma^2-\rho^2}}^\infty \frac{1}{(x^2+\rho^2)^3}\,dx. \qquad (102)$$

L'intégrale est donnée par :

$$I = \int_{\sqrt{\sigma^2-\rho^2}}^\infty \frac{1}{(x^2+\rho^2)^3}\,dx = \frac{3}{8}\left[\frac{\pi}{2}\frac{1}{\rho^5} - \frac{1}{\rho^5}\operatorname{arc\,tg}\left(\frac{1}{\rho}\sqrt{\sigma^2-\rho^2}\right) - \frac{\sqrt{\sigma^2-\rho^2}}{\rho^4\sigma^2} - \frac{2}{3}\frac{\sqrt{\sigma^2-\rho^2}}{\rho^2\sigma^4}\right]. \qquad (103)$$

Cette expression étant trop complexe pour pouvoir être utilisée, nous la remplaçons par l'expression approchée suivante :

$$\tilde{I} = A + B\rho^2, \qquad (104)$$

où les coefficients A et B sont choisis de façon que $\tilde{I}$ prenne pour $\rho = 0$ et $\rho = \sigma$ les mêmes valeurs que I.

Nous obtenons alors :

$$A = \frac{1}{5}\frac{1}{\sigma^5}, \qquad B = \left(\frac{3\pi}{16} - \frac{1}{5}\right)\frac{1}{\sigma^7}. \qquad (105)$$

Avec (104) le déphasage η s'écrit sous la forme :

$$\eta = -(\alpha + \beta\rho^2) \qquad (106)$$

où

$$\alpha = \frac{4\pi}{5}\frac{b}{v\sigma^5} \quad \text{et} \quad \beta = 4\pi\left(\frac{3\pi}{16} - \frac{1}{5}\right)\frac{b}{v\sigma^7}.$$

Nous substituons (106) dans (100 a) et nous obtenons, après avoir posé $\rho^2 = \xi$,

$$\begin{cases} D_c = -\dfrac{1}{2}vn\displaystyle\int_0^{\sigma^2} \sin(\alpha+\beta\xi)\,d\xi \\ E_c = vn\displaystyle\int_0^{\sigma^2} [1-\cos(\alpha+\beta\xi)]\,d\xi. \end{cases} \qquad (107)$$

Comme on le vérifie aisément, les deux intégrales de (107) prennent la forme :

$$\int_0^{\sigma^2} \sin(\alpha+\beta\xi)\,d\xi = \sigma^2 \sin\left(\alpha + \frac{\beta}{2}\sigma^2\right)$$

$$\int_0^{\sigma^2} [1-\cos(\alpha+\beta\xi)]\,d\xi = \sigma^2\left[1 - \cos\left(\alpha+\frac{\beta}{2}\sigma^2\right)\right]$$

lorsque l'on admet que $\frac{2}{\beta}\sin\left(\frac{\beta}{2}\sigma^2\right) \approx \sigma^2$, ce qui, dans la plupart des cas, constitue une bonne approximation. On aboutit alors aux relations suivantes :

$$\begin{cases} D_c = -\dfrac{vn\tau}{2\pi}\sin\left[2\pi\left(\dfrac{3\pi}{16}+\dfrac{1}{5}\right)\dfrac{b}{v\sigma^5}\right] \\ E_c = \dfrac{vn\tau}{\pi}\left\{1-\cos\left[2\pi\left(\dfrac{3\pi}{16}+\dfrac{1}{5}\right)\dfrac{b}{v\sigma^5}\right]\right\}, \end{cases} \qquad (108)$$

où $\tau = \sigma^2\pi$ a la signification d'une section efficace.

Les relations (108) donnent les grandeurs D et E pour une vitesse de translation v unique. Pour obtenir le déplacement et l'élargissement observés dans un gaz, nous devons prendre les moyennes $\langle D \rangle$ et $\langle E \rangle$ sur toutes les vitesses, compte tenu de leur fonction de distribution. Ceci revient à calculer les intégrales

$$\begin{cases} \langle D_c\rangle = \displaystyle\int_0^\infty f(v)\,D_c(v)\,dv \\ \langle E_c\rangle = \displaystyle\int_0^\infty f(v)\,E_c(v)\,dv \end{cases} \qquad (109)$$

où $f(v)$ est la fonction de distribution des vitesses.

En posant

$$2\pi\left(\frac{3\pi}{16}+\frac{1}{5}\right)\frac{b}{\sigma^5} = \Omega \qquad (110)$$

et en utilisant une fonction de distribution de Maxwell :

$$f(v) = 4\pi^{-1/2}\frac{v^2}{v_0^3}e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}, \quad \text{où} \quad v_0 = \left(\frac{2\,kT}{m}\right)^{1/2}, \qquad (111)$$

les équations (109) s'écrivent

$$\langle D_c\rangle = -2\pi^{-3/2}n\tau\frac{1}{v_0^3}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}\sin\left(\frac{\Omega}{v}\right)dv \qquad (112a)$$

$$\langle E_c\rangle = 4\pi^{-3/2}n\pi\frac{1}{v_0^3}\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}\left[1-\cos\left(\frac{\Omega}{v}\right)\right]dv. \qquad (112b)$$

Le calcul rigoureux de ces intégrales n'est pas possible en termes finis. A l'utilisation de méthodes numériques nous avons préféré un calcul analytique approché qui consiste à remplacer la fonction $f(v)$ de (111) par une autre expression ayant essentiellement la même allure que $f(v)$, mais conduisant à des intégrales calculables en termes finis. En procédant ainsi nous sommes obligés de traiter (112a) et (112b) séparément, car on constate que l'on ne peut pas utiliser la même fonction approchée dans les deux cas.

Dans (112a) nous remplaçons $f(v)$ par la fonction

$$f^*(v) = 4\pi^{-1/2}\frac{v^2}{v_0^3}\cdot\frac{1}{(1+P^2v^2)^3} \qquad (113)$$

L'intégrale (112a) s'écrit alors :

$$\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}\sin\left(\frac{\Omega}{v}\right)dv \to \int_0^\infty \frac{v^3}{(1+P^2v^2)^3}\sin\left(\frac{\Omega}{v}\right)dv = \frac{\pi}{16}\frac{1}{P^3}\Omega(1+P\Omega)\,e^{-P\Omega}. \qquad (114)$$

Nous déterminons la constante P grâce à la condition de normalisation

$$\int_0^\infty f^*(v)\,dv = 1$$

et nous trouvons

$$P = \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{1/3} \cdot \frac{1}{v_0} = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3} \frac{1}{\bar{v}} \qquad (115)$$

où $\bar{v}$ est la vitesse moyenne définie par

$$\bar{v} = \int_0^\infty v f(v)\,dv = \left(\frac{8\,kT}{\pi m}\right)^{1/2} = 2\pi^{-1/2} \cdot v_0 \qquad (116)$$

En substituant (114) dans (112*a*), nous avons :

$$\langle D_c \rangle = -\frac{1}{2\pi} n\tau\Omega\,(1+x)\,e^{-x}, \text{ où } x = P\Omega\,. \qquad (117)$$

Pour le calcul de (112*b*) nous utilisons la fonction d'approximation suivante :

$$f^{**}(v) = 4\pi^{-1/2} \frac{v^2}{v_0^3} \frac{2^{7/2} \cdot C}{(1+Q^2v^2)^{1/2}\,[(1+Q^2v^2)^{1/2}+1]^{7/2}} \qquad (118)$$

et l'intégrale (112*b*) prend ainsi la forme

$$\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \left[1 - \cos\left(\frac{\Omega}{v}\right)\right] dv \to \int_0^\infty \frac{2^{7/2}\,C\,v^3 \left[1 - \cos\left(\frac{\Omega}{v}\right)\right]}{(1+Q^2v^2)^{1/2}\,[(1+Q^2v^2)^{1/2}+1]^{7/2}}\,dv$$

$$= \frac{32}{3}\frac{C}{Q^4}\left\{1 - \frac{3}{2}\left[\mathrm{ch}\left(\frac{Q\Omega}{2}\right) - \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{Q\Omega}{2}\right)}{\frac{Q\Omega}{2}}\right] K_2\left(\frac{Q\Omega}{2}\right)\right\}, \qquad (119)$$

où K_2 désigne la fonction de Bessel modifiée.

Nous déterminons les constantes C et Q en imposant à l'expression (119) les deux conditions suivantes.

1°) Pour les grandes valeurs de Ω, l'expression approchée du second membre de (119) devra tendre vers la même valeur que l'intégrale rigoureuse du premier membre. Ceci nous fournit la relation :

$$\frac{64}{3}\frac{C}{Q^4}\frac{1}{v_0^4} = 1\,. \qquad (120)$$

En effet, l'intégrale rigoureuse tend vers la valeur :

$$\lim_{\Omega\to\infty} \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \left[1 - \cos\left(\frac{\Omega}{v}\right)\right] dv \to \int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}}\,dv = \frac{v_0^4}{2}\,,$$

alors que la limite pour $\Omega \to \infty$ de l'expression approchée est donnée par : $\frac{32}{3}\frac{C}{Q^4}$. En égalisant les deux valeurs on obtient (120).

2°) Pour les faibles valeurs de Ω, l'expression approchée devra rejoindre l'expression rigoureuse et ceci conduit alors à la relation :

$$\frac{2}{5}\frac{C}{Q^2} = \frac{v_0^2}{4}\,. \qquad (121)$$

Cette relation est obtenue en égalisant les deux expressions :

$$\int_0^\infty v^3 e^{-\frac{v^2}{v_0^2}} \left[1 - \cos\left(\frac{\Omega}{v}\right)\right] dv \to \frac{\Omega^2 v_0^2}{4}\text{ ; pour } \Omega \to 0\,,$$

et

$$\frac{32}{3}\frac{C}{Q^4}\left\{1 - \frac{3}{2}\left[\mathrm{ch}\left(\frac{Q\Omega}{2}\right) - \frac{\mathrm{sh}\left(\frac{Q\Omega}{2}\right)}{\frac{Q\Omega}{2}}\right] K_2\left(\frac{Q\Omega}{2}\right) \to \frac{2}{5}\frac{C\Omega^2}{Q^2}\text{ ; pour } \Omega \to 0\,.$$

Des deux équations (120) et (121) on extrait les valeurs :

$$Q = 2\sqrt{\frac{10}{3}}\frac{1}{v_0} = 4\sqrt{\frac{10}{3\pi}}\frac{1}{\bar{v}}\,; \qquad C = \frac{25}{3}\,. \qquad (122)$$

L'expression (112*b*) prend alors la forme :

$$\langle E_c \rangle = \frac{1}{\pi} n\tau\bar{v}\left[1 - \frac{3}{2}\left(\mathrm{ch}\,y - \frac{1}{y}\,\mathrm{sh}\,y\right) K_2(y)\right]$$

où

$$y = \frac{Q\Omega}{2} . \qquad (123)$$

Pour $\Omega \to 0$ et $\Omega \to \infty$, les relations (117) et (123) tendent vers les expressions asymptotiques suivantes:

$$\begin{cases} \langle D_c \rangle = -\dfrac{1}{2\pi} n\tau\Omega \\ \langle E_c \rangle = \dfrac{2}{\pi^2}\dfrac{n\tau}{v}\Omega^2 \end{cases} , \quad \text{pour } \Omega \to 0 \quad (124a)$$

et

$$\langle D_c \rangle \to 0 , \ \langle E_c \rangle \to \frac{\pi}{4} n\tau\bar{v} \quad \text{pour } \Omega \to \infty \qquad (124b)$$

expressions qui selon nos hypothèses correspondent aux valeurs asymptotiques des intégrales rigoureuses.

Passons maintenant au calcul de la contribution due aux chocs non centraux. En ce qui concerne le déphasage η provoqué par ces chocs, l'expression (11) de la théorie de Weisskopf-Lindholm reste valable, car les trajectoires correspondent maintenant exactement à celles considérées dans cette théorie. Nous avons donc

$$\eta_\rho = -\frac{3\pi^2 b}{4v\rho^5} . \qquad (125)$$

Les expressions (100 b) font ainsi intervenir les mêmes intégrants que les formules de Lindholm (12), le seul changement par rapport à ces dernières résidant alors dans le fait qu'à la limite inférieure d'intégration la valeur 0 est remplacée par la valeur σ.

Dans les figures 13 a et 13 b qui montrent les intégrants de (100 b), nous avons inscrit la valeur du rayon optique ρ_0 de Weisskopf, rayon défini par (15) ainsi que deux positions possibles σ_1 et σ_2 de la limite d'intégration σ. Ces deux positions représentent les deux cas suivants :

1°) σ nettement inférieur à ρ_0 ;

2°) σ nettement supérieur à ρ_0.

(Nous ne considérons pas le cas intermédiaire pour lequel les résultats ne peuvent pas être exprimés sous forme analytique).

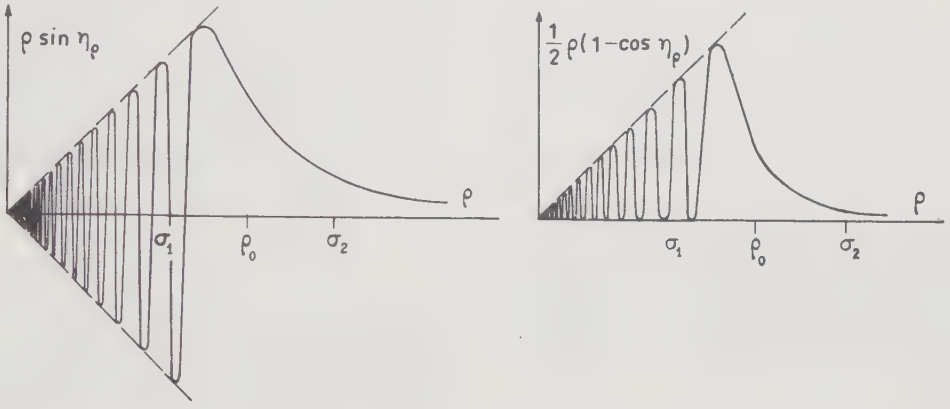

FIG. 13

D'après les données de la figure 13, on est en droit de s'attendre à trouver des expressions différentes suivant les deux cas. Nous étudierons donc chacun d'eux séparément.

1°) *Position* σ_1. — Nous décomposons les intégrales (100 b) en deux parties en écrivant :

$$D_{nc} = vn\int_0^\infty \rho\, d\rho \sin\eta - vn\int_0^\sigma \rho\, d\rho \ \sin\eta$$

$$E_{nc} = 2vn\int_0^\infty \rho\, d\rho\,(1-\cos\eta) - 2vn\int_0^\sigma \rho\, d\rho\,(1-\cos\eta) .$$

Les premiers termes de ces expressions ne sont alors rien d'autre que les valeurs calculées par Lindholm et données par (14). Quant au calcul des seconds termes, nous pouvons supposer, conformément à l'hypothèse de départ, à savoir σ nettement inférieur à ρ_0, que nous nous trouvons dans une région où les oscillations des intégrants sont assez rapides pour que nous puissions les remplacer par leurs valeurs moyennes en posant $\sin\eta \to 0$, $\cos\eta \to 0$. Il vient alors :

$$\begin{cases} D_{nc} = -0{,}98 \cdot b^{2/5} \cdot v^{3/5} \cdot n , \\ E_{nc} = 2{,}71 \cdot b^{2/5} \cdot v^{3/5} \cdot n - \dfrac{1}{\pi} vn\tau , \end{cases} \qquad (126)$$

où $\tau = \sigma^2\pi$ est la section efficace introduite précédemment.

Pour prendre la moyenne sur v des expressions (126), nous préférons utiliser la relation rigoureuse

$$\overline{v^{3/5}} = \Gamma(1{,}8) \cdot \left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/5} \cdot \bar{v}^{3/5} = 0{,}977 \cdot \bar{v}^{3/5} , \qquad (127)$$

calculée avec la fonction de distribution (111), plutôt que de substituer simplement $\bar{v}$ pour v. Ceci revient alors à modifier légèrement les facteurs numériques des relations de Lindholm (14) qui s'écrivent ainsi :

$$\begin{cases} D = -0{,}96\, b^{2/5}\, \bar{v}^{3/5} \cdot n , \\ E = \ \ 2{,}65\, b^{2/5}\, \bar{v}^{3/5} \cdot n . \end{cases} \qquad (128)$$

Quant aux moyennes des expressions (126), nous avons :

$$\begin{cases} \langle D_{nc} \rangle = -0{,}96\, b^{2/5}\, \overline{v}^{3/5} \cdot n\,, \\ \langle E_{nc} \rangle = \quad 2{,}65\, b^{2/5}\, \overline{v}^{3/5} \cdot n - \dfrac{1}{\pi}\, \overline{v}\, \tau n\,. \end{cases} \tag{129}$$

Selon (99), nous devons ajouter à ceci les contributions (117) et (123) dues aux chocs centraux, et nous obtenons alors les expressions suivantes pour le déplacement et l'élargissement observés :

$$\begin{cases} D = -\left[0{,}96\, n\, b^{2/5} \overline{v}^{3/5} + 0{,}789\, n\tau \dfrac{b}{\sigma^5}\,(1 + x)\, e^{-x}\right] \\ E = 2{,}65\, n\, b^{2/5}\, \overline{v}^{3/5} - 0{,}478\, n\tau\, \overline{v} \left(\operatorname{ch} y - \dfrac{1}{y} \operatorname{sh} y\right) K_2(y) \end{cases} \tag{130}$$

où $x = 4{,}265 \dfrac{b}{\overline{v}\, \sigma^5}$; $\quad y = 10{,}21 \dfrac{b}{\overline{v}\, \sigma^5}$.

En introduisant dans ces expressions le rayon optique ρ_0 défini par la relation :

$$\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\, \frac{b}{\overline{v}}\right)^{1/5}, \tag{131}$$

nous avons :

$$x = 0{,}576 \left(\frac{\rho_0}{\sigma}\right)^5; \quad y = 1{,}380 \left(\frac{\rho_0}{\sigma}\right)^5 \tag{132}$$

et les grandeurs D et E peuvent alors être exprimées en fonction du rapport $\zeta = \sigma/\rho_0$ de la façon suivante:

$$\begin{cases} D = -0{,}96\, n\, b^{2/5}\, \overline{v}^{3/5}\, [1 + f(\zeta)] \\ E = \quad 2{,}65\, n\, b^{2/5}\, \overline{v}^{3/5}\, [1 - g(\zeta)]\,, \end{cases} \tag{133}$$

où les fonctions f et g sont données par :

$$\begin{cases} f(\zeta) = 0{,}777\, \zeta^{-3}\, (1 + 0{,}576\, \zeta^{-5})\; e^{-0{,}576\, \zeta^{-5}} \\ g(\zeta) = 1{,}261\, \zeta^2 \left\{ \left[\operatorname{ch} (1{,}380\, \zeta^{-5}) - \dfrac{\operatorname{sh} (1{,}380\, \zeta^{-5})}{1{,}380\, \zeta^{-5}} \right] K_2 (1{,}380\, \zeta^{-5}) \right\}. \end{cases} \tag{134}$$

Ces fonctions sont représentées par les courbes de la figure 14.

Nous constatons alors les faits suivants.

— Les quantités D et E se composent chacune de deux termes dont le premier est identique aux expressions (128) de la théorie de Lindholm et dont le second représente par conséquent la modification apportée à cette théorie par l'introduction du modèle de sphères rigides.

— L'importance de cette modification dépend du rapport ζ entre le rayon réel σ et le rayon optique ρ_0. La figure 14 montre la valeur relative des deux termes en fonction de ce rapport.

— Le rapport E/D devient ainsi une fonction de σ/ρ_0 et sa valeur (fig. 15) dépend des corps considérés. Cette valeur est inférieure à la valeur constante de la théorie de Lindholm, valeur correspondant au rapport des seuls premiers termes.

2°) *Position* σ_2. — Rappelons que dans ce cas σ est supposé être nettement supérieur à ρ_0. Pour les chocs non centraux ceci signifie que la valeur maximale que peut atteindre $|\eta|$, valeur donnée selon (125) par

$$|\eta_{\rho=\sigma}| = \frac{3\pi^2\, b}{4\, \overline{v}}\, \frac{1}{\sigma^5} = \left(\frac{\rho_0}{\sigma}\right)^5,$$

est nettement inférieure à l'unité. Il est donc légitime de remplacer dans (100 *b*) le sinus et le cosinus par les premiers termes de leurs développements et d'écrire :

$$D_{nc} = v n \int_\sigma^\infty \eta \rho\, d\rho\,, \quad E_{nc} = v n \int_\sigma^\infty \eta^2 \rho\, d\rho\,.$$

Avec la relation (125) pour η, nous obtenons ainsi:

$$\begin{cases} D_{nc} = -\dfrac{\pi}{4}\, n\tau\, \dfrac{b}{\sigma^5} \\ E_{nc} = \dfrac{9\pi^3}{128}\, \dfrac{n\tau}{v} \left(\dfrac{b}{\sigma^5}\right)^2. \end{cases} \tag{135}$$

Nous constatons que la première de ces expressions est indépendante de v. En prenant dans la seconde la moyenne sur v avec la fonction de distribution (111), nous avons $\overline{\dfrac{1}{v}} = \dfrac{4}{\pi}\, \dfrac{1}{\overline{v}}$, d'où

$$\langle E_{nc} \rangle = \frac{9\pi^2}{32}\, \frac{n\tau}{\overline{v}} \left(\frac{b}{\sigma^5}\right)^2. \tag{136}$$

La contribution due aux chocs centraux est donnée par les expressions (124), expressions qui constituent les premiers termes des développements par rapport aux paramètres x et y, des relations plus rigoureuses (117) et (123).

Ceci en raison du fait que selon (132) la valeur de x et y est faible puisque nous supposons que σ est nettement supérieur à ρ_0.

En effectuant la somme des expressions (135) ou (136) et (124), nous obtenons les relations suivantes donnant le déplacement et l'élargissement observés :

$$\begin{cases} D = -1{,}574\, n\tau\, \dfrac{b}{\sigma^5} \\ E = 7{,}757\, \dfrac{n\tau}{v} \left(\dfrac{b}{\sigma^5}\right)^2. \end{cases} \tag{137}$$

Le rapport E/D peut s'écrire sous la forme

$$E/D = 0{,}666 \left(\frac{\rho_0}{\sigma}\right)^5, \qquad (138)$$

et cette relation permet de compléter la courbe de la figure 15 pour des valeurs $\sigma/\rho_0 > 1$. On constate alors que les deux courbes de ce graphique, dont la première est valable pour des valeurs de σ/ρ_0 nettement inférieures à 1 et la seconde pour des valeurs nettement supérieures à 1, se rejoignent assez bien pour l'abscisse $\sigma/\rho_0 = 1$.

Application numérique. — Selon (133), le rapport E/D est donné par la relation :

$$\frac{E}{D} = 2{,}77 \frac{1 - g(\zeta)}{1 + f(\zeta)}, \qquad (139)$$

relation représentée par la courbe de la figure 15. Pour éprouver la validité de cette relation nous avons procédé de la façon suivante.

a) Les valeurs utilisées pour le rayon σ, somme des rayons σ_a de l'atome actif et σ_p de l'atome perturbateur, sont les valeurs qu'on peut raisonnablement choisir en se basant soit sur les rayons intervenant dans le potentiel de Lennard-Jones (pour les gaz perturbateurs et le benzène), soit sur le rayon des orbitales de Slater (pour les métaux alcalins et le mercure). Nous adoptons les valeurs du tableau I.

Tableau I

atome actif :	Na	K	Hg	molécule act. :	Bz
$\sigma_a =$	2,16	3,29	2,14		2,63
atome perturb. :	A	N_2	O_2		
$\sigma_p =$	1,73	1,87	1,77		

b) En substituant les valeurs de $\sigma = \sigma_a + \sigma_p$, ainsi que les valeurs expérimentales de la demi-largeur E dans la deuxième des équations (133), nous déterminons ρ_0.

Nous obtenons ainsi une valeur expérimentale de ρ_0. Il est à noter que notre valeur est pratiquement la même que celle qu'on calcule habituellement à partir de la formule de Weisskopf-Lindholm de l'élargissement (sauf pour le cas du benzène) ; en effet, la correction qu'apporte notre théorie à la valeur de l'élargissement est relativement faible pour des valeurs de σ/ρ_0 inférieures à 0,6 (voir fig. 14).

c) Connaissant ζ, la courbe de la figure 15 nous fournit la valeur « théorique » de E/D que nous comparerons à la valeur expérimentale, valeur obtenue en divisant la demi-largeur par le déplacement expérimental.

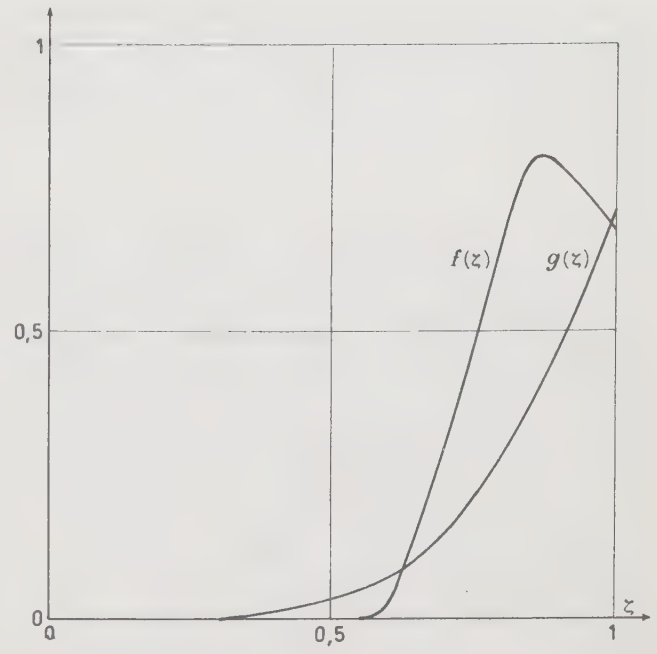

Fig. 14

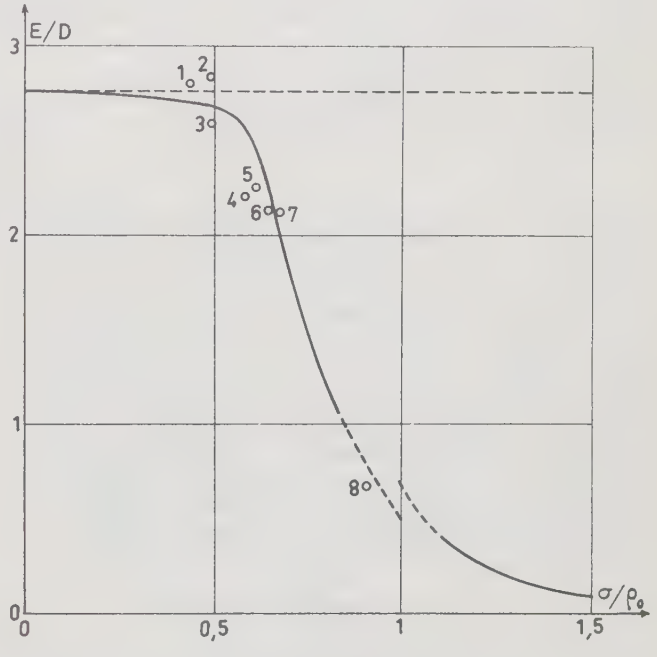

Fig. 15

Le tableau II donne les résultats de ce calcul et la figure 15 montre la façon dont se situent les points expérimentaux par rapport à la courbe théorique.

En ce qui concerne le cas du benzène, on pourrait penser qu'il est trop complexe pour qu'on puisse y appliquer notre théorie, qui utilise un modèle relativement simple. Il est certain que la valeur de la constante d'interaction *b* ne peut pas être calculée aisément à partir de la structure électronique de cette molécule. Mais il nous semble, qu'en déterminant

cette constante à partir de l'élargissement expérimental, comme nous le faisons ici, on doit obtenir une valeur correcte pour le rayon optique ρ_0. Par ailleurs, on peut admettre que le modèle de sphères rigides permet de tenir compte de l'influence moyenne de l'extension finie de la molécule de benzène, bien que cette molécule ne soit pas sphérique. Le fait que le point correspondant au benzène s'aligne assez bien sur la courbe théorique du rapport E/D ne peut donc pas être considéré comme un hasard.

TABLEAU II

Corrélation entre les rapports σ/ρ_0 et E/D

N°	corps	raie	$v \cdot 10^{-5}$ (cm)	E[1] (cm^{-1} am^{-1})	D (cm^{-1} am^{-1})	σ(Å)	ρ_0(Å)	$\zeta = \frac{\sigma}{\rho_0}$	E/D théor.	E/D exp.
1	K—A	7 665 / 7 699	0,733	1,01	0,360	5,02	11,46	0,438	2,7	2,8
2	Na—A	5 889 / 5 896	0,852	0,567	0,200	3,89	8,00	0,486	2,7	2,8
3	Hg—A	2 537	0,506	0,322	0,124	3,87	7,83	0,494	2,7	2,6
4	Hg—N_2	2 537	0,586	0,275	0,124	4,01	6,85	0,585	2,5	2,2
5	Na—N_2	5 889 / 5 896	0,917	0,39	0,173	4,03	6,58	0,612	2,4	2,3
6	Hg—O_2	2 537	0,752	0,262	0,123	3,91	6,03	0,648	2,2	2,1
7	K—N_2	7 665 / 7 699	0,808	0,44	0,207	5,16	7,64	0,675	2,0	2,1
8	Bz—A	bande A_n^0 2 600	0,488	0,06	0,09	4,36	4,79	0,910	0,8	0,7

(1) Valeurs expérimentales de E et D : voir [30] pour les cas 1 — 7 et [31] pour le cas 8.

Etant donné l'imprécision qui subsiste dans la définition du rayon σ et la marge d'erreur considérable que comportent les résultats expérimentaux de D et E, nous ne pouvons pas garantir l'exactitude de nos valeurs numériques. Mais il semble que ces valeurs confirment clairement le fait prévu par notre formule (139), à savoir que l'écart entre la valeur réelle de E/D et la valeur constante 2,77 augmente au fur et à mesure qu'augmente le rapport σ/ρ_0. La modification que nous apportons à la théorie de Lindholm par l'introduction du rayon réel des atomes paraît donc justifiée.

E. — Le potentiel répulsif

La théorie discutée dans les paragraphes précédents suppose que le déplacement de la raie spectrale est orienté vers les faibles fréquences, car la loi d'interaction en $-\frac{b}{r^6}$ que l'on fait intervenir dans cette théorie conduit nécessairement à un tel déplacement « rouge » du fait de son signe négatif. Or, dans certains cas, notamment avec des perturbateurs légers, on observe des déplacements vers les grandes fréquences [7], [8], [32] que l'on est tenté d'attribuer à l'action d'un potentiel répulsif. On est donc amené à compléter la loi d'interaction par un terme positif correspondant à ce potentiel et il semble raisonnable de considérer un potentiel du type Lennard-Jones qui donne lieu à une loi d'interaction de la forme

$$\Delta\nu(r) = -\frac{b}{r^6} + \frac{a}{r^{12}}. \qquad (140)$$

Des calculs effectués avec ce potentiel dans le cadre de la théorie statistique [33] ont permis de montrer l'intervention des forces répulsives dans les déplacements à haute pression, mais n'ont pas encore permis de rendre compte de certains déplacements vers le « bleu ». Il n'est peut être pas exclu d'utiliser une théorie statistique pour l'interprétation de tels déplacements, mais une difficulté sérieuse subsisterait néanmoins. Elle consiste dans le fait que selon la théorie statistique l'action du terme répulsif ne peut compenser celle du terme attractif qu'à partir d'une certaine densité, alors que les déplacements vers les faibles fréquences se produisent en général dès les plus basses pressions. Ce déplacement « initial », qui augmente linéairement avec la densité est certainement du ressort de la théorie de choc et c'est pourquoi nous essayerons de le discuter dans le cadre de cette théorie.

Malheureusement on ne possède pas de données expérimentales sur la valeur du paramètre a de (140).

Celui-ci étant la différence de deux valeurs asso-

ciées, l'une à l'état de base et l'autre à l'état excité, il serait nécessaire de connaître le potentiel répulsif dans les deux états pour pouvoir déterminer a. Or, s'il est déjà malaisé d'évaluer les constantes du potentiel répulsif pour l'état de base, on ignore totalement leur valeur pour l'état excité. Nous nous limiterons donc à une discussion qualitative en essayant d'établir si ce potentiel est capable de rendre compte des déplacements vers les grandes fréquences observés expérimentalement.

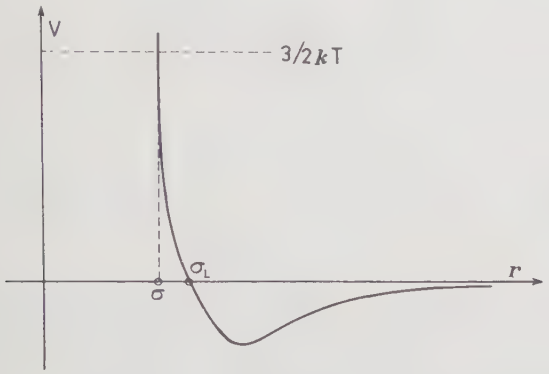

Fig. 16

Nous effectuons un calcul analogue à celui que nous avons présenté dans le paragraphe précédent en nous basant sur le modèle de sphères rigides. La figure 14 montre le potentiel V donné par

$$\frac{1}{h}V = -\frac{b'}{r^6} + \frac{a'}{r^{12}} \tag{141}$$

correspondant à l'état de base. En combinant ce potentiel avec le potentiel de sphères rigides, il nous semble raisonnable de définir la grandeur σ, somme des rayons des sphères, par le point d'intersection de la courbe donnée par (141) avec l'horizontale correspondant à l'énergie moyenne de translation (voir fig. 16).

Soit σ_L la valeur pour laquelle l'expression (141) s'annule (rayon de Lennard-Jones), on démontre alors que le rapport $\frac{\sigma_L}{\sigma}$ vérifie la relation

$$\left(\frac{\sigma_L}{\sigma}\right)^6 = \frac{1}{2}\left[1 + \sqrt{1 + \frac{6\sigma_L^6 kT}{h b'}}\right]. \tag{142}$$

Ceci étant posé, passons au calcul du déplacement en commençant par la contribution due aux *chocs non centraux*. Pour ces chocs nous obtenons le déphasage η en portant (140) dans (98a), ce qui donne

$$\eta^{(nc)} = \frac{4\pi}{v}\left[-b\int_\rho^\infty \frac{1}{r^6}\frac{r\,dr}{\sqrt{r^2-\rho^2}} + a\int_\rho^\infty \frac{1}{r^{12}}\frac{r\,dr}{\sqrt{r^2-\rho^2}}\right]. \tag{143}$$

En posant $\sqrt{r^2-\rho^2} = x$, les intégrales de (143) prennent la forme

$$I_n = \int_\rho^\infty \frac{1}{r^n}\frac{r\,dr}{\sqrt{r^2-\rho^2}} = \int_0^\infty \frac{dx}{(x^2+\rho^2)^{n/2}} = \frac{1}{\rho^{n-1}}\cdot\frac{1.3\ldots(n-3)\,\pi}{2^{n/2}\cdot\left(\frac{n}{2}-1\right)!} \tag{144}$$

soit en particulier

$$I_6 = \frac{3\pi}{16}\frac{1}{\rho^5}, \qquad I_{12} = \frac{63\pi}{512}\frac{1}{\rho^{11}}. \tag{145}$$

Ainsi, nous obtenons pour $\eta^{(nc)}$ l'expression suivante

$$\eta^{(nc)} = -\frac{3\pi^2}{4}\frac{b}{v\rho^5} + \frac{63\pi^2}{128}\frac{a}{v\rho^{11}}. \tag{146}$$

Selon (100b), le déplacement dû aux chocs non centraux est proportionnel à l'intégrale

$$S = \int_\sigma^\infty \rho \sin(\eta^{(nc)})\,d\rho\,. \tag{147}$$

Dans la figure 17, nous avons représenté la forme de l'intégrant de S, $\eta^{(nc)}$ étant donné par (146).

Nous pouvons supposer que la limite d'intégration σ se situe dans une région où l'intégrant oscille rapidement, auquel cas nous pouvons la remplacer par la valeur 0 en intégrant ainsi sur toutes les valeurs de ρ.

La figure 17 montre que la majeure partie de l'intégrale (147) est constituée par les deux surfaces S_0 et S_1, le restant étant une faible correction de signe négatif. Nous essayerons donc d'évaluer S_0 et S_1.

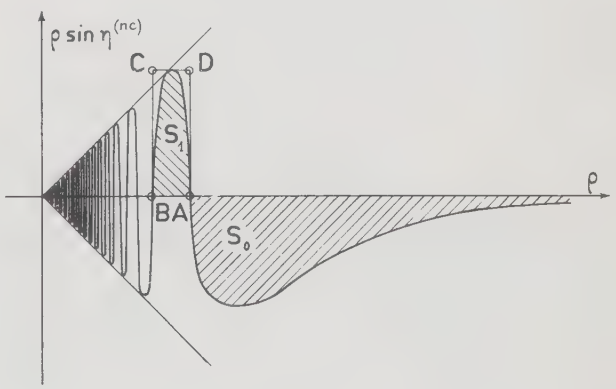

Fig. 17

Soit ρ_A le rayon qui mène de l'origine au point A. S_0 est alors donné par l'intégrale

$$S_0 = \int_{\rho_A}^\infty \rho \sin(\eta^{(nc)})\,d\rho\,. \tag{148}$$

En remplaçant dans l'intégrant de (148) le sinus par les deux premiers termes de son développement nous obtenons

$$|S_0| = \int_{\rho_A}^{\infty} \rho \left[\eta^{(nc)} - \frac{1}{3!} (\eta^{(nc)})^3 \right] d\rho = \frac{\rho_0^5}{\rho_A^3} \left[\frac{1}{3} - \frac{7}{32.3} \frac{a}{b} \frac{1}{\rho_A^6} \right]$$
$$- \frac{\rho_0^{15}}{6 \cdot \rho_A^{13}} \left[\frac{1}{13} - \frac{3.21}{32.19} \frac{a}{b} \frac{1}{\rho_A^6} + \frac{3.21^2}{32^2.25} \left(\frac{a}{b} \right)^2 \frac{1}{\rho_A^{12}} - \frac{21^3}{32^3.31} \left(\frac{a}{b} \right)^3 \frac{1}{\rho_A^{18}} \right]. \quad (149)$$

Le rayon ρ_A obtenu en annulant l'expression (146) possède la valeur

$$\rho_A = \left(\frac{21}{32} \right)^{1/6} \cdot \left(\frac{a}{b} \right)^{1/6}, \quad (150)$$

et en portant ceci dans (149) nous pouvons écrire

$$|S_0| = \frac{2}{9} \rho_0^2 \frac{1}{\Gamma^3} \left[1 - \frac{3}{4} \left(\frac{1}{13} - \frac{3}{19} + \frac{3}{25} - \frac{1}{31} \right) \frac{1}{\Gamma^{10}} \right], \quad (151)$$

où

$$\Gamma = \frac{\rho_A}{\rho_0}.$$

Le coefficient de $\frac{1}{\Gamma^{10}}$ dans le second terme de la parenthèse possède la valeur 0,005 077 et ce terme a ainsi le caractère d'une correction, ce qui prouve la validité de l'expression (149).

Pour évaluer S_1, nous écrivons l'approximation suivante

$$S_1 = \int_{\rho_A}^{\rho_B} \rho \sin \eta \, d\rho \approx \frac{2}{\pi} \frac{\rho_A + \rho_B}{2} (\rho_A - \rho_B)$$
$$= \frac{1}{\pi} \rho_A^2 \left[1 - \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^2 \right], \quad (152)$$

c'est-à-dire nous calculons la surface du rectangle BACD de la figure 17 en la multipliant par le facteur $\frac{2}{\pi}$ facteur qui représente le rapport entre la surface d'une demi-période de sinus et celle du rectangle dans lequel elle est inscrite. Le rapport $\frac{\rho_B}{\rho_A}$ est obtenu à partir de l'expression (146) en posant $\eta = \pi$ pour $\rho = \rho_B$ et $\eta = 0$ pour $\rho = \rho_A$. On constate ainsi que $\frac{\rho_B}{\rho_A}$ vérifie la relation

$$\frac{1}{\Gamma^5} \left[1 - \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^6 \right] = \pi \cdot \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^{11} \quad (153)$$

On peut donc poser

$$1 - \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^2 = B(\Gamma), \quad (154)$$

d'où

$$S_1 = \frac{1}{\pi} \rho_A^2 B(\Gamma). \quad (155)$$

Le calcul de $B(\Gamma)$ suppose la connaissance de $\frac{\rho_B}{\rho_A}$, solution de l'équation du onzième degré (153). Nous obtenons une bonne approximation, pour cette solution, de la façon suivante. Nous posons

$$1 - \left(\frac{\rho_B}{\rho_A} \right)^6 = \varepsilon, \quad (156)$$

et en nous limitant aux termes quadratiques en ε nous pouvons écrire

$$\frac{55}{72} \varepsilon^2 - \left(\frac{11}{6} + \frac{1}{\pi \Gamma^5} \right) \varepsilon + 1 = 0. \quad (157)$$

La solution de cette équation étant donnée par

$$\varepsilon = \frac{36}{55} \left(\frac{11}{6} + \frac{1}{\pi \Gamma^5} - \sqrt{\frac{11}{36} + \frac{11}{3} \frac{1}{\pi \Gamma^5} + \frac{1}{\pi^2 \Gamma^{10}}} \right), \quad (158)$$

il vient avec (156) et (154) :

$$B(\Gamma) = 1 - \left[\frac{36}{55} \left(\sqrt{\frac{11}{36} + \frac{11}{3} \frac{1}{\pi \Gamma^5} + \frac{1}{\pi^2 \Gamma^{10}}} - \frac{11}{36} - \frac{1}{\pi \Gamma^5} \right) \right]^{1/3}. \quad (159)$$

En effectuant la somme des expressions (155) et (151), nous obtenons pour l'intégrale (147) la valeur approchée suivante :

$$S = -\frac{2}{9} \rho_0^2 \frac{1}{\Gamma^3} \left[1 - 0{,}005\,077 \frac{1}{\Gamma^{10}} - \frac{9}{2\pi} \Gamma^5 B(\Gamma) \right]. \quad (160)$$

Nous posons :

$$1 - 0{,}005\,077 \frac{1}{\Gamma^{10}} - \frac{9}{2\pi} \Gamma^5 B(\Gamma) = W(\Gamma) \quad (161)$$

et la contribution D_{nc} des chocs non centraux au déplacement, contribution qui selon (100*b*) et (147) est donnée par vnS, prend alors la forme :

$$D_{nc} = -\frac{2}{9} nv \rho_0^2 \frac{1}{\Gamma^3} W(\Gamma). \quad (162)$$

Avant de discuter cette relation, passons au calcul de la contribution fournie par les *chocs centraux*.

Selon (98*a*) et (140), le déphasage provoqué par ces chocs est donné par

$$\eta = \frac{4\pi}{v} (-bI + aI') \quad (163)$$

où I est l'intégrale (103) et I′ une intégrale analogue définie comme suit

$$I' = \int_{\sqrt{\sigma^2 - \rho^2}}^{\infty} \frac{1}{(x^2 + \rho^2)^6} dx. \quad (164)$$

Ayant approché I par la fonction $\tilde{I}$ de (104), nous procédons de la même façon pour I′ en posant

$$\tilde{I}' = A' + B' \rho^2, \quad (165)$$

où les constantes A′ et B′ sont à déterminer de façon que (165) vérifie les relations :

$$\tilde{I}'(0) = I'(0); \qquad \tilde{I}'(\sigma) = I'(\sigma). \tag{166}$$

Il vient alors :

$$A' = \int_{\sigma}^{\infty} \frac{1}{x^{12}}\, dx = \frac{1}{11}\frac{1}{\sigma^{11}}$$

$$A' + B'\sigma^2 = \int_{0}^{\infty} \frac{1}{(x^2+\sigma^2)^6}\, dx = \frac{63\pi}{512}\frac{1}{\sigma^{11}}$$

(éq. (145)) ;

d'où :

$$A' = \frac{1}{11}\frac{1}{\sigma^{11}}, \qquad B' = \left(\frac{63\pi}{512} - \frac{1}{11}\right)\frac{1}{\sigma^{13}}. \tag{167}$$

Nous portons $\tilde{I}$ et $\tilde{I}'$ dans (163) à la place des expressions rigoureuses I et I′, et la fonction η prend alors la forme

$$\eta = -(\alpha^* + \beta^* \rho^2) \tag{168}$$

où

$$\begin{cases} \alpha^* = \dfrac{4\pi}{v}\left(\dfrac{1}{5}\dfrac{b}{\sigma^5} - \dfrac{1}{11}\dfrac{a}{\sigma^{11}}\right) \\ \beta^* = \dfrac{4\pi}{v\sigma^2}\left[\left(\dfrac{3\pi}{16} - \dfrac{1}{5}\right)\dfrac{b}{\sigma^5} - \left(\dfrac{63\pi}{512} - \dfrac{1}{11}\right)\dfrac{a}{\sigma^{11}}\right]. \end{cases} \tag{169}$$

La forme fonctionnelle de η étant la même dans (168) et (106), le calcul de D_c au paragraphe précédent reste valable si on y sustitue α^* et β^* pour α et β. On aboutit ainsi aux expressions suivantes :

$$D_c = -vn\tau \sin\left[\frac{b}{v\sigma^5} 2\pi\left(\frac{3\pi}{16} + \frac{1}{5}\right) - \frac{a}{v\sigma^{11}} 2\pi\left(\frac{63\pi}{512} + \frac{1}{11}\right)\right] \tag{170}$$

et

$$\langle D_c \rangle = -\frac{1}{2\pi} n\tau\, \Omega^* (1 + |x|)\, e^{-|x|}, \qquad \begin{cases} x = P\Omega^*, \\ P = \left(\dfrac{2}{\pi}\right)^{1/3} \cdot \dfrac{1}{v} \end{cases} \tag{171}$$

où

$$\Omega^* = \frac{b}{\sigma^5} 2\pi\left(\frac{3\pi}{16} + \frac{1}{5}\right) - \frac{a}{\sigma^{11}} 2\pi\left(\frac{63\pi}{512} + \frac{1}{11}\right). \tag{172}$$

Nous introduisons maintenant le rayon σ'_L que nous définissons comme étant le rayon qui annule l'expression (140). Remarquons que ce rayon n'est pas identique au rayon de Lennard-Jones σ_L de la figure 16, car ce dernier était défini pour l'état de base, alors que σ'_L est lié à la différence entre l'état de base et l'état excité. Par définition le rayon σ'_L vérifie la relation :

$$(\sigma'_L)^6 = \frac{a}{b} \tag{173}$$

d'où

$$\Omega^* = \frac{b}{\sigma^5}\left[2\pi\left(\frac{3\pi}{16} + \frac{1}{5}\right) - 2\pi\left(\frac{63\pi}{512} + \frac{1}{11}\right)\left(\frac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^6\right].$$

Nous écrivons

$$\frac{b}{\sigma^5} = \frac{b}{(\sigma'_L)^5}\left(\frac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^5 = \frac{4v}{3\pi^2}\left(\frac{\rho_0}{\sigma'_L}\right)^5 \cdot \left(\frac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^5.$$

Par ailleurs nous pouvons relier $\dfrac{\rho_0}{\sigma'_L}$ à Γ en exprimant dans (151) ρ_A par σ'_L. En effet, en portant (173) dans (150) nous avons

$$\rho_A = \left(\frac{21}{32}\right)^{1/6} \sigma'_L,$$

d'où

$$\Gamma = \left(\frac{21}{32}\right)^{1/6} \frac{\sigma'_L}{\rho_0}. \tag{174}$$

Nous pouvons donc écrire

$$x = \left(\frac{2}{\pi}\right)^{1/3} \frac{4}{3\pi^2} \left(\frac{21}{32}\right)^{5/6} \frac{1}{\Gamma^5} \left(\frac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^5 \left[2\pi\left(\frac{3\pi}{16} + \frac{1}{5}\right) - 2\pi\left(\frac{63\pi}{512} + \frac{1}{11}\right)\left(\frac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^6\right] \tag{175}$$

Nous calculons maintenant le déplacement total en faisant la somme des expressions (161) et (162) et nous l'écrivons sous la forme

$$D = -\frac{2}{9} nv\, \rho_0^2 \frac{W(\Gamma)}{\Gamma^3}\left[1 + \frac{9}{4}\left(\frac{\pi}{2}\right)^{1/3}\left(\frac{32}{21}\right)^{1/3}\left(\frac{\sigma}{\sigma'_L}\right)^2 \frac{\Gamma^5}{W(\Gamma)}\, x(1 + |x|)\, e^{-|x|}\right]. \tag{176}$$

Dans cette expression, le second terme de la parenthèse représente la valeur relative du déplacement attribué aux chocs centraux par rapport à la valeur du déplacement provenant des chocs non centraux. Pour que ce terme puisse rendre compte d'un déplacement vers les grandes fréquences on doit avoir une valeur de x négative. Mais nous montrerons que même dans cette hypothèse, et pour une valeur de x optimale, le déplacement « bleu » des chocs centraux est inférieur au déplacement « rouge » des chocs non centraux et, de ce fait, le déplacement total reste orienté vers les faibles fréquences.

Nous déterminons la valeur optimale de x en posant $|x|(1 + |x|)\, e^{-|x|} = \text{Maximum}$ et nous trouvons $|x| = 1{,}62$. En posant par ailleurs $x < 0$, nous obtenons avec (175) l'inégalité : $\left(\dfrac{\sigma'_L}{\sigma}\right)^6 > 1{,}65$, d'où :

$$\left(\frac{\sigma}{\sigma'_L}\right)^2 < (0{,}605)^{1/3}. \tag{177}$$

Avec la valeur de σ/σ'_L pour laquelle cette relation devient une égalité et avec la valeur optimale de $|x|$ calculée plus haut, nous pouvons déterminer une valeur maximale pour le second terme de la parenthèse de (176), terme que nous désignerons par $\mathcal{R}$. Dans ce terme figure en plus le rapport Γ que nous ne pouvons pas calculer sans connaître la valeur du rayon σ'_L. Ce rayon, qui fait intervenir le potentiel répulsif à l'état excité, sur lequel on ne possède aucune donnée, ne peut être déterminé qu'au moyen d'une hypothèse : il nous semble, qu'on doit obtenir un bon ordre de grandeur de Γ en posant $\sigma'_L = \sigma_L$, c'est-à dire en identifiant le rayon σ'_L au rayon de Lennard-Jones pour l'état de base. Mais on est alors probablement obligé de se limiter à des transitions qui n'entraînent pas de changement du nombre quantique principal et pour lesquelles la « dilatation » de l'atome est par conséquent peu importante.

Nous appliquons la relation (176) au cas des mélanges Na-He et Hg-He, pour lesquels des déplacements vers les grandes fréquences ont été observés expérimentalement.

a) *Rayons.* — Pour les atomes de Na et de Hg nous adoptons les valeurs utilisées dans le paragraphe précédent, à savoir : $r_{Na} = 2{,}16$ Å, $r_{Hg} = 2{,}14$ Å, et pour l'atome de He nous prenons le rayon de Lennard-Jones : $r_{He} = 1{,}28$ Å. Nous avons ainsi :

$\sigma_L = 3{,}44$ Å pour Na-He et 3,42 Å pour Hg-He.

b) *Constantes d'interaction de London.* — Nous avons calculé ces constantes au moyen de la formule de perturbation bien connue, formule qui donne le potentiel de London en fonction des forces d'oscillateur. (Sauf pour l'état excité de Hg où, faute de données, ce calcul ne peut pas être effectué et où nous supposons alors que le rapport b/b' est le même que dans le cas du mélange Hg-A considéré précédemment).

Nous trouvons les valeurs du tableau III.

Tableau III

	b' (état de base) (s^{-1} cm^6)	b (ét. de base-ét. excité) (s^{-1} cm^6)	ρ_0 (Å)
Na-He	$0{,}70 \cdot 10^{-32}$	$0{,}83 \cdot 10^{-32}$	5,12
Hg-He	$0{,}41 \cdot 10^{-32}$	$0{,}50 \cdot 10^{-32}$	4,93

(En calculant $\rho_0 = \left(\frac{3\pi^2}{4}\frac{b}{\overline{v}}\right)^{1/5}$, nous avons pris les valeurs : $\overline{v} = 1{,}75 \cdot 10^5$ cm s^{-1} (T = 500° K) pour Na-He et $\overline{v} = 1{,}27 \cdot 10^5$ cm s^{-1} (T = 300° K) pour Hg-He).

En supposant que $\sigma'_L = \sigma_L$, les formules (174) et (142) nous donnent la valeur des rapports Γ et σ_L/σ intervenant dans la formule du déplacement.

1°) *Chocs non centraux.* — Selon (162) le signe de la contribution fournie par ces chocs est déterminé par celui de la fonction $W(\Gamma)$. Le tableau IV contient la valeur de cette fonction et des différents termes dont elle est composée selon (161).

Tableau IV

	Γ^5	$0{,}005\,077 \frac{1}{\Gamma^{10}}$	$9\Gamma^5 B(\Gamma)$	$W(\Gamma)$
Na-He	0,096 4	0,546	0,009 9	0,444
Hg-He	0,113 1	0,397	0,013 1	0,590

Il résulte de ce tableau que les termes négatifs de (161) sont plus faibles que la valeur 1 et le signe de $W(\Gamma)$ est donc toujours positif. Ceci signifie que la contribution des chocs non centraux au déplacement reste orientée vers les faibles fréquences.

2°) *Chocs centraux.* — Pour que la contribution due à ces chocs corresponde à un déplacement vers les grandes fréquences, il est nécessaire que le paramètre x possède le signe négatif. Cela signifie que $\frac{\sigma_L}{\sigma}$ doit prendre des valeurs suffisamment importantes pour que le second terme de (175) devienne supérieur au premier terme. Comme le montre le tableau V, c'est effectivement le cas; les chocs centraux peuvent donc donner une contribution orientée vers les grandes fréquences.

Tableau V

	$\left(\frac{\sigma_L}{\sigma}\right)^6$	x
Na-He	2,49	— 4,55
Hg-He	2,48	— 3,82

3°) *Déplacement total.* — Le déplacement total donné par la formule (176) change de signe lorsque le second terme $\mathcal{R}$ de la parenthèse dépasse en valeur absolue la valeur 1. Nous avons calculé ce terme pour les conditions optimales discutées précédemment, c'est-à-dire en posant : $x = -1{,}62$ et $\frac{\sigma_L}{\sigma} = (1{,}65)^{1/6}$.

Nous obtenons :

$$\mathcal{R} = \begin{cases} 0{,}46 & \text{pour Na-He}, \\ 0{,}49 & \text{pour Hg-He}. \end{cases}$$

On voit que, même dans ces conditions, le déplacement « bleu » des chocs centraux ne peut pas compenser le déplacement « rouge » dû aux chocs non centraux.

Toutefois, les valeurs des paramètres physiques, que nous avons utilisés dans le présent calcul, ne sont pas très sûres et celui-ci garde donc un caractère

approximatif. Il nous semble néanmoins pouvoir en conclure qu'il est difficile d'admettre qu'un potentiel du type Lennard-Jones puisse expliquer les déplacements vers les grandes fréquences observés expérimentalement. Dans le paragraphe suivant nous essayerons de montrer qu'un autre type d'interaction rend mieux compte de ces faits.

F. — Les effets quantiques

Ayant discuté le modèle de sphères rigides dans le cadre de la théorie quasi-classique, il nous reste maintenant à l'étudier par la méthode quantique développée dans les paragraphes B et C. Comme dans le paragraphe B, où nous avions appliqué cette méthode au modèle des atomes ponctuels, nous retrouverons en première approximation les résultats de la théorie quasi-classique. Mais nous montrerons que dans certains cas la modification apportée à ces résultats par le calcul quantique peut être importante, de sorte que l'approximation quasi-classique cesse alors d'être valable.

Nous calculons la grandeur $2(\hat{\delta}_l - \delta_l)$ qui figure dans les formules (59), grandeur qui correspond au déphasage classique η, en distinguant comme précédemment entre chocs non centraux et centraux. Les définitions introduites dans le paragraphe D pour ces deux types de chocs peuvent être transposées dans le langage quantique au moyen de la relation de correspondance $l = k\rho$ [éq. (95)]. Nous avons ainsi:

$l > k\sigma$: chocs non centraux,

$l < k\sigma$: chocs centraux.

En supposant, comme dans les paragraphes précédents, que le rayon σ est le même à l'état de base et à l'état excité de l'atome actif, la formule de perturbation (85) conduit à l'expression suivante :

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = -2k \langle \psi^0_{kl} | \hat{\mathcal{U}} - \mathcal{U} | \psi^0_{kl} \rangle . \quad (178)$$

En effet, la phase δ^0_l, associée au seul potentiel de sphères rigides, s'élimine dans la différence (178), car elle est la même dans les deux états lorsque σ reste inchangé.

1. — *Potentiel en* r^{-n}

Nous évaluons l'élément de matrice de (178) en utilisant pour la fonction d'onde ψ^0_{kl}, fonction dont la forme rigoureuse est donnée par (65), des expressions approchées. Selon le cas envisagé, chocs non centraux ou centraux, ces expressions ont une forme différente et correspondent ainsi aux deux types de trajectoires utilisés dans la théorie quasi-classique.

a) *Chocs non centraux* : $l > k\sigma$. — Dans ce cas, il existe pour la fonction $J_{l+1\setminus 2}(k\sigma)$ qui figure dans (65) l'expression approchée suivante [29] :

$$J_{l+1\setminus 2} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{e^{l[\text{th}\beta^* - \beta^*]}}{\sqrt{2l \text{ th } \beta^*}} \quad \text{où} \quad \frac{l}{k\sigma} = \text{ch } \beta^* . \quad (179)$$

Cette expression montre une décroissance exponentielle lorsque l augmente en s'éloignant de la valeur $k\sigma$ et $J_{l+1\setminus 2}(k\sigma)$ peut donc être remplacé par la valeur 0, ce qui conduit à la fonction d'onde approchée suivante :

$$\psi^0_{kl} = \left(\frac{\pi}{2kr}\right)^{1/2} J_{l+1\setminus 2}(kr) . \quad (180)$$

Ceci étant identique à l'expression (88), le calcul du paragraphe B reste ainsi valable et nous fournit la relation

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{3\pi^2}{4} \frac{m}{\hbar} \frac{k^4}{l^5} b . \quad (181)$$

En posant $l = k\rho$ et $\hbar k = mv$, nous retrouvons l'expression (125) de la théorie quasi-classique.

b) *Chocs centraux.* — Dans ce cas, nous avons en plus la relation $l < kr$ du fait que $r > \sigma$. Il existe alors pour les fonctions de Bessel intervenant dans (65) les expressions approchées suivantes :

$$\begin{cases} J_{l+1\setminus 2}(k\sigma) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}} \dfrac{1}{\sqrt{k\sigma \sin \alpha^*}} \cdot \cos\left[l(\text{tg } \alpha^* - \alpha^*) - \dfrac{\pi}{4}\right] \\ J_{-l-1\setminus 2}(k\sigma) = (-1)^{l+1} \sqrt{\dfrac{2}{\pi}} \dfrac{1}{\sqrt{k\sigma \sin \alpha^*}} \cdot \sin\left[l(\text{tg } \alpha^* - \alpha^*) - \dfrac{\pi}{4}\right], \end{cases} \quad (182a)$$

où $\cos \alpha^* = \dfrac{l}{k\sigma}$

et

$$\begin{cases} J_{l+1\setminus 2}(kr) = \sqrt{\dfrac{2}{\pi}} \dfrac{1}{\sqrt{kr \sin \alpha}} \cdot \cos\left[l(\text{tg } \alpha - \alpha) - \dfrac{\pi}{4}\right] \\ J_{-l-1\setminus 2}(kr) = (-1)^{l+1} \sqrt{\dfrac{2}{\pi}} \dfrac{1}{\sqrt{kr \sin \alpha}} \cdot \sin\left[l(\text{tg } \alpha - \alpha) - \dfrac{\pi}{4}\right], \end{cases} \quad (182b)$$

où $\cos \alpha = \dfrac{l}{kr}$.

On obtient ainsi :

$$J^2_{l+1/2} + J^2_{-l-1/2} = \frac{2}{\pi}\frac{1}{k\sigma \sin\alpha^*} \qquad (183)$$

et l'expression (65) prend la forme :

$$\psi^0_{kl} = \frac{(-1)^l}{kr\sqrt{\sin\alpha}} \cdot \sin\left[l(\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha^*) - l(\alpha - \alpha^*)\right]. \qquad (184)$$

En portant cette expression au carré et en remarquant que $kr\sin\alpha = \sqrt{(kr)^2 - l^2}$, nous pouvons écrire

$$(\psi^0_{kl})^2 = \frac{1}{2\,kr\sqrt{(kr)^2 - l^2}}, \qquad (185)$$

après avoir fait usage de l'approximation suivante :

$$\sin^2\left[l(\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha^*) - l(\alpha - \alpha^*)\right] = \frac{1}{2}. \qquad (186)$$

Nous portons (185) dans (178) et nous obtenons

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = -\int_\sigma^\infty (\hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U})\frac{r\,dr}{\sqrt{(kr)^2 - l^2}}. \qquad (187)$$

En remarquant que

$$\Delta v = -\frac{\hat{V} - V}{h} = \frac{\hbar}{4\pi m}(\hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U}),$$

il vient

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{4\pi m}{\hbar}\int_\sigma^\infty \Delta v \frac{r\,dr}{\sqrt{(kr)^2 - l^2}}. \qquad (188)$$

Cette expression s'identifie à l'expression quasi-classique (98*b*) lorsque l'on pose $l = k\rho$ et $\hbar k = mv$.

Le fait d'avoir ainsi retrouvé par le calcul quantique les expressions de la théorie quasi-classique est le résultat des approximations faites au cours de ce calcul. L'approximation essentielle est celle exprimée par la relation (186). Elle consiste à remplacer le carré d'un sinus par sa valeur moyenne $\frac{1}{2}$.

Nous étudierons cette approximation plus en détail en explicitant le premier membre de (186) pour des chocs hautement centraux, c'est-à-dire des chocs qui remplissent la condition :

$$l \ll k\sigma. \qquad (189)$$

Avec la définition de α et α^* donnée à la suite de (182*a*) et (182*b*), et en négligeant les termes d'un ordre de grandeur égal ou inférieur à $\frac{l}{k\sigma}$ et $\frac{l}{kr}$, nous pouvons écrire

$$l(\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha^*) - l(\alpha - \alpha^*) = k(r - \sigma). \qquad (190)$$

Avec cette approximation, on a

$$(\psi^0_{kl})^2 = \frac{1}{k^2 r^2}\sin^2\left[k(r-\sigma)\right] = \frac{1}{k^2 r^2}\left\{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left[2k(r-\sigma)\right]\right\}; \qquad (191)$$

d'où

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{8\pi m}{\hbar k}\int_\sigma^\infty \Delta v(r)\left\{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left[2k(r-\sigma)\right]\right\} dr. \qquad (192)$$

En introduisant la longueur d'onde de de Broglie

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{2\pi}{k} \qquad (193)$$

l'expression (192) prend la forme

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{8\pi m}{\hbar k}\int_\sigma^\infty \Delta v(r)\left\{\frac{1}{2} - \frac{1}{2}\cos\left[\frac{4\pi}{\lambda}(r-\sigma)\right]\right\} dr. \qquad (194)$$

A l'approximation classique, lorsque λ tend vers zéro, les oscillations du cosinus du second terme de la parenthèse deviennent infiniment rapides et de ce fait la contribution de ce terme à l'intégrale est nulle. Il ne subsiste alors que le premier terme qui représente la valeur moyenne du sinus conformément à l'équation (186).

Nous évaluons maintenant la correction qui s'ajoute à l'expression classique lorsqu'on tient compte de la grandeur finie de λ.

Avec la loi d'interaction donnée par la formule (6), à savoir : $\Delta v = -\frac{b}{r^6}$, l'intégrale qui figure dans (194) prend la forme

$$I = -\frac{b}{2}\int_\sigma^\infty \frac{1}{r^6}\left\{1 - \cos\left[\frac{4\pi}{\lambda}(r-\sigma)\right]\right\} dr. \qquad (195)$$

En faisant la substitution $\frac{r}{\sigma} = w$, nous écrivons

$$I = -\frac{b}{2\sigma^5}\int_1^\infty \frac{1}{w^6}\left\{1 - \cos\left[4\pi\frac{\sigma}{\lambda}(w-1)\right]\right\} dw. \qquad (196)$$

Nous évaluons l'importance de la correction quantique en comparant les deux termes de cette intégrale. Le terme qui représente l'approximation classique est donné par

$$\Sigma = \int_1^\infty \frac{1}{w^6}\,dw = \frac{1}{5};$$

le terme supplémentaire

$$\Sigma' = \int_1^\infty \frac{1}{w^6}\cos\left[4\pi\frac{\sigma}{\lambda}(w-1)\right] dw. \qquad (197)$$

est une fonction du seul rapport $\frac{\sigma}{\lambda}$. La figure 18 montre la forme de l'intégrant de (197) pour une valeur de $\frac{\sigma}{\lambda}$ donnée. Les oscillations de cet intégrant sont d'autant plus rapides que la valeur de $\frac{\sigma}{\lambda}$ est grande, alors que son enveloppe ne varie pas.

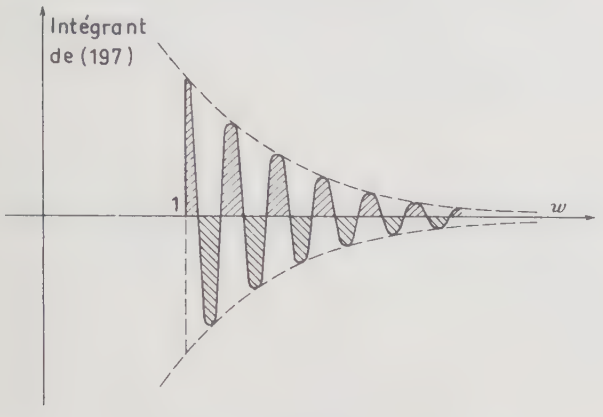

Fig. 18

La valeur de (197) doit donc décroître lorsque $\frac{\sigma}{\lambda}$ augmente. En effet, on montre que pour les grandes valeurs de $\frac{\sigma}{\lambda}$ il existe la loi asymptotique suivante :

$$\Sigma' = \int_1^\infty \frac{1}{w^6} \cos\left[4\pi \frac{\sigma}{\lambda}(w-1)\right] dw = \frac{6}{(4\pi)^2}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2. \tag{198}$$

Ainsi nous trouvons pour le rapport entre la correction quantique et le terme classique l'expression

$$\frac{\Sigma'}{\Sigma} = \frac{30}{(4\pi)^2}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2. \tag{199}$$

Ce rapport possède des valeurs extrêmement faibles. Pour un potentiel en $\frac{1}{r^6}$, les effets quantiques ne jouent donc aucun rôle. Pour augmenter leur importance, on devrait considérer des potentiels en $\frac{1}{r^n}$ avec un n beaucoup supérieur à 6. En effet, on peut généraliser les résultats précédents pour une loi d'interaction de la forme $\Delta v = \frac{\alpha}{r^n}$ et on a alors

$$\Sigma = \frac{1}{n-1} \qquad \Sigma' = \frac{n}{(4\pi)^2}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2,$$

d'où :

$$\frac{\Sigma'}{\Sigma} = \frac{n(n-1)}{(4\pi)^2}\left(\frac{\lambda}{\sigma}\right)^2. \tag{200}$$

Le rapport (200) ne prend des valeurs notables que lorsque la quantité $n\lambda$ est du même ordre que $4\pi\sigma$, ce qui suppose des valeurs de n très élevées, c'est-à-dire des potentiels à décroissance très rapide. Pour traiter de tels potentiels, il est préférable d'abandonner la loi en $\frac{1}{r^n}$ et d'envisager d'autres formes mathématiques, en particulier des lois exponentielles.

2. — *Potentiel exponentiel*

Des potentiels répulsifs à décroissance exponentielle ont déjà été utilisés pour l'étude des propriétés thermodynamiques des gaz [3]. Ici nous introduisons une forme analytique d'un potentiel exponentiel qui nous semble être particulièrement bien adaptée au modèle de sphères rigides et qui est la suivante [34] :

$$V = A \frac{e^{-\frac{x}{L}}}{x^{1/2}}, \qquad \text{où} \qquad x = r - \sigma. \tag{201}$$

En effet, la définition du rayon correspondant aux sphères dures résulte alors de la forme même de (201) sans hypothèse supplémentaire, ce rayon étant simplement égal à la valeur pour laquelle cette expression devient infinie (voir fig. 19).

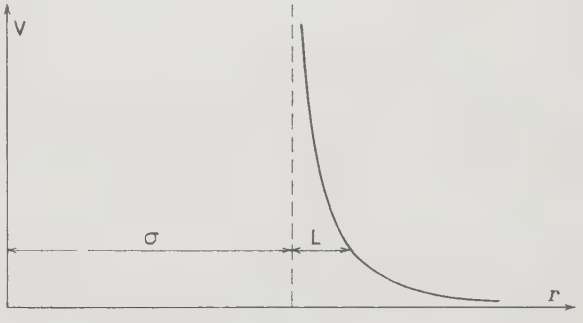

Fig. 19

Par ailleurs le paramètre L représente en quelque sorte le domaine d'action du potentiel, car ce dernier devient très faible lorsque x est d'un ordre supérieur à L.

En supposant que la distance L est faible par rapport à σ, nous pouvons effectuer le calcul du déplacement provoqué par le potentiel (201) en ne considérant que les seuls chocs centraux. En effet, l'influence du potentiel, qui joue pour tous les chocs centraux, ne s'exerce que sur un petit nombre de chocs non centraux correspondant à une section efficace $2\pi\sigma L$, laquelle est négligeable, selon nos hypothèses, par rapport à la section efficace $\sigma^2\pi$ des chocs centraux.

Pour simplifier les calculs, nous faisons abstraction pour l'instant d'un éventuel terme attractif dans le potentiel, terme dont l'influence sera discutée plus tard.

Nous introduisons le potentiel réduit $\mathfrak{U}$ défini par (24) et, en supposant que le paramètre L est le même à l'état de base et à l'état excité, nous pouvons écrire

$$\hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U} = a \frac{e^{-\frac{x}{L}}}{x^{1/2}}, \text{ où } a = \frac{2m}{\hbar^2}(\hat{\mathbf{A}} - \mathbf{A}) . \quad (202)$$

Par ailleurs, nous devons supposer $\hat{\mathbf{A}} - \mathbf{A} > 0$ pour obtenir un déplacement vers les grandes fréquences.

Nous calculons l'élément de matrice

$$\langle \psi^0_{kl} | \hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U} | \psi^0_{kl} \rangle$$

à partir de l'expression (184) de la fonction d'onde ψ^0_{kl}, expression qui, tout en n'étant pas absolument rigoureuse, est néanmoins suffisamment générale pour rendre compte des effets quantiques.

En supposant, comme nous l'avons annoncé, que le domaine d'action L du potentiel est faible par rapport au rayon σ nous pouvons poser $\frac{r-\sigma}{\sigma} \ll 1$ et utiliser les expressions approchées valables sous cette condition.

Nous substituons alors pour l'expression de l'argument du sinus, expression donnée par

$$l\,[\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha^* - (\alpha - \alpha^*)] = \sqrt{(kr)^2 - l^2} - \sqrt{(k\sigma)^2 - l^2} - l \arcsin\left\{\frac{l}{k\sigma\, kr}\left[\sqrt{(kr)^2 - l^2} - \sqrt{(k\sigma)^2 - l^2}\right]\right\},$$

le premier terme de son développement par rapport à $r - \sigma$ en écrivant :

$$l\,[\operatorname{tg}\alpha - \operatorname{tg}\alpha^* - (\alpha - \alpha^*)] = (r - \sigma)\frac{1}{\sigma}\sqrt{(k\sigma)^2 - l^2} . \quad (203)$$

Par ailleurs nous ne conservons que les termes indépendants de $r - \sigma$. Nous obtenons ainsi :

$$\langle \psi^0_{kl} | \hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U} | \psi^0_{kl} \rangle = \frac{a}{2k\mathbf{K}} \int_0^\infty x^{-1/2} e^{-\frac{x}{L}} [1 - \cos 2\mathbf{K}x]\, dx , \quad (204)$$

où

$$\mathbf{K} = \frac{1}{\sigma}\sqrt{(k\sigma)^2 - l^2} . \quad (205)$$

Pour le déphasage

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = 2k \langle \psi^0_{kl} | \hat{\mathfrak{U}} - \mathfrak{U} | \psi^0_{kl} \rangle ,$$

nous obtenons en effectuant l'intégration dans (204) :

$$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{\pi^{1/2} a L^{1/2}}{\mathbf{K}} \left[1 - (2^{-1/2}) \frac{[(1 + 4\mathbf{K}^2 L^2)^{1/2} + 1]^{1/2}}{(1 + 4\mathbf{K}^2 L^2)^{1/2}}\right] . \quad (206)$$

Nous écrivons cette relation sous la forme

(6.30) $$2(\hat{\delta}_l - \delta_l) = \frac{\omega}{\mathbf{K}}[1 - f(\mathbf{K}^2 L^2)] \quad (207)$$

où

$$\omega = \pi^{1/2} a L^{1/2}, \quad (208)$$

et nous l'introduisons dans la première des formules de Lindholm (59*a*), obtenant ainsi le déplacement suivant

$$D = \frac{n\hbar}{2mk} \int_0^{k\sigma} 2l \sin\left[\frac{\omega}{\mathbf{K}}[1 - f(\mathbf{K}^2 L^2)]\right] dl . \quad (209)$$

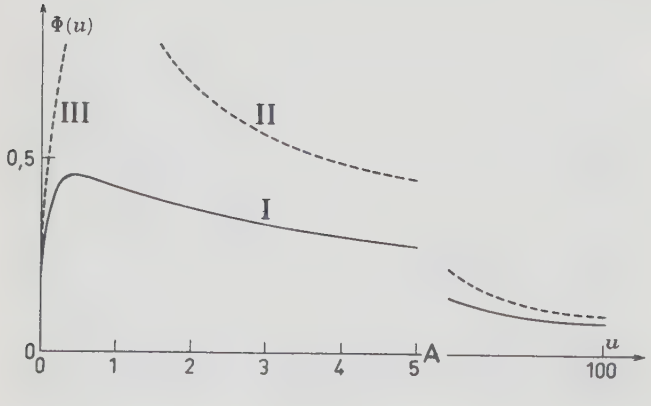

Fig. 20

Nous posons $\mathbf{K}^2 L^2 = u$ et (209) prend alors la forme:

$$\boxed{D = \frac{n\hbar}{2mk}\frac{\sigma^2}{L^2}\int_0^{k^2L^2} \sin\left[\frac{\omega L}{\sqrt{u}}(1 - f(u))\right] du .} \quad (210)$$

Dans la figure 20, nous avons représenté la fonction $\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{u}}(1 - f(u))$ contenue dans l'argument du sinus de (210) (courbe I).

Cette fonction possède les deux expressions asymptotiques suivantes

$$\Phi(u) \to \begin{cases} \frac{3}{2}\sqrt{u} & \text{pour } u \to 0 \quad \text{(courbe III)} \\ \frac{1}{\sqrt{u}} & \text{pour } u \to \infty \quad \text{(courbe II)} . \end{cases} \quad (211)$$

Il est évident que la seconde de ces expressions n'est autre que l'approximation classique, car elle peut être obtenue en supprimant le cosinus dans l'intégrale de (204).

La discussion de l'expression (210) s'effectue en distinguant deux cas selon la valeur du paramètre ωL.

1er cas : $\omega L < 1$. — Dans ce cas nous pouvons faire usage de l'approximation qui consiste à remplacer le sinus de l'intégrant par son argument. En effet, ce dernier reste alors faible car selon la figure 20 la valeur maximale de Φ est inférieure à 0,5. Nous pouvons ainsi écrire :

$$D = \frac{n\hbar}{2km}\frac{\sigma^2\omega}{L}\cdot\int_0^{k^2L^2}\frac{1}{\sqrt{u}}(1-f(u))\,du\,. \qquad (212)$$

Nous simplifions cette expression en approchant $\Phi(u)$ par la fonction

$$\tilde{\Phi}(u) = \frac{3}{2}\frac{\sqrt{u}}{1+\frac{3}{2}u} \qquad (213)$$

fonction dont les expressions asymptotiques sont les mêmes que celles de la fonction rigoureuse. En effectuant l'intégration nous obtenons alors

$$D = \frac{1}{\pi}n\tau\frac{\hbar}{m}\omega\left[1-\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}}kL}\operatorname{arc\,tg}\left(\sqrt{\frac{3}{2}}kL\right)\right]. \qquad (214)$$

Avec une nouvelle constante

$$\gamma = \frac{\Delta A\, L^{1/2}}{h}, \qquad \Delta A = \hat{A} - A\,, \qquad (215)$$

qui vérifie la relation

$$\omega = 4\pi^{3/2}\frac{m}{\hbar}\gamma\,, \qquad (216)$$

il vient

$$D = 4\pi^{1/2}n\tau\gamma\left[1-\frac{1}{\sqrt{\frac{3}{2}}kL}\operatorname{arc\,tg}\left(\sqrt{\frac{3}{2}}kL\right)\right]. \qquad (217)$$

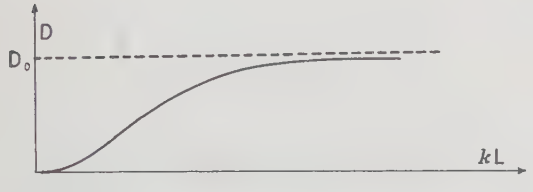

Fig. 21. — Allure qualitative du déplacement dans l'hypothèse $\omega L < 1$.

La figure 21 montre l'allure du déplacement en fonction de kL. Pour kL grand, la courbe de D tend vers la valeur

$$D_0 = 4\pi^{1/2}n\tau\gamma\,, \qquad (218)$$

valeur qui correspond à l'approximation classique, car on l'obtient en substituant pour $\Phi(u)$ la seconde des expressions (211). L'approximation classique étant indépendante de k (comme la première des formules (135) obtenue dans les mêmes hypothèses) elle est ainsi représentée par une horizontale.

Pour kL petit l'expression (217) peut être approchée par

$$D = 2\pi^{1/2}n\tau\gamma\,k^2L^2\,. \qquad (219)$$

L'expression (217) montre que l'approximation classique cesse d'être valable lorsque l'on a $kL \approx 1$; en d'autres termes, lorsque la longueur d'onde de de Broglie $\lambda = \frac{2\pi}{k}$ est du même ordre que le domaine d'action L du potentiel. Ce n'est d'ailleurs là qu'un aspect particulier du principe d'incertitude : en effet, en introduisant le moment cinétique $p = \hbar k$, la relation $kL \approx 1$ s'écrit

$$pL = \hbar\,,$$

ce qui signifie que dans ce cas le domaine d'action du potentiel est égal à l'incertitude sur la position des deux particules et que le calcul classique n'a alors plus de sens.

En admettant que la cause du déplacement vers les grandes fréquences observé avec les perturbateurs légers est liée à la faible masse de ces derniers, il paraît intéressant de discuter la variation de D avec m. La figure 20 montre alors que cette variation se traduit par une augmentation de D lorsque m augmente, car selon sa définition k est proportionnel à $\sqrt{m}$. Comme nous supposons ici que le déplacement D, résultat d'un potentiel répulsif, est orienté vers les grandes fréquences, nous aurions ainsi une diminution de ce déplacement « bleu » pour les perturbateurs légers. Pour ces derniers, on obtiendrait alors un déplacement total « rouge », en tenant compte de l'action simultanée des forces attractives. Pour les perturbateurs lourds par contre le déplacement total serait « bleu ». Ceci étant contraire aux faits observés il en résulte que l'hypothèse $\omega L < 1$ est à écarter.

2e cas : $\omega L > 1$. — Dans ce cas, l'intégration de l'expression (210) présente des difficultés considérables, même en utilisant la fonction approchée (213). Des formules approchées simples peuvent cependant être obtenues pour le cas $\omega L \gg 1$ en procédant de la façon suivante : on remplace la fonction $\Phi(u)$ (fig. 20, courbe I) par l'une ou l'autre de ses expressions asymptotiques (211) (courbe II ou III), on effectue l'intégration et on calcule $\langle D\rangle$ en prenant la moyenne de Boltzmann sur k.

On obtiendra ainsi deux expressions différentes du déplacement; pour simplifier nous désignerons par D_q l'expression « quantique » calculée avec la première des relations asymptotiques (211) et par D_{cl} l'expression « classique » calculée avec la seconde de ces relations.

1°) Avec la première des expressions (211) pour $\Phi(u)$, nous obtenons :

$$D = \frac{n\hbar}{2km}\frac{\sigma^2}{L^2}\int_0^{k^2L^2}\sin\left(\frac{3}{2}\omega L\sqrt{u}\right)du = \frac{n\tau}{\pi}\frac{\hbar}{m}\frac{1}{L^2}\left\{-\frac{2}{3}\cos\left(\frac{3}{2}\omega L^2 k\right)+\frac{1}{k}\left(\frac{2}{3\omega L}\right)^2\sin\left(\frac{3}{2}\omega L^2 k\right)\right\}. \qquad (220)$$

La moyenne de Boltzmann des différents termes de cette expression, moyenne prise avec la fonction de distribution de Maxwell :

$$dN = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{k_0^3} k^2 e^{-\frac{k^2}{k_0^2}} dk, \text{ où } k_0^2 = \frac{2mkT}{\hbar^2} \quad (221)$$

peut être calculée rigoureusement et l'on obtient :

$$\begin{cases} \left\langle \frac{1}{k} \sin\left(\frac{3}{2}\omega L^2 k\right)\right\rangle = \frac{3}{2}\omega L^2 e^{-\frac{9}{16}\omega^2 L^4 k_0^2} \\ \left\langle \cos\left(\frac{3}{2}\omega L^2 k\right)\right\rangle = \left(1 - \frac{9}{8}\omega^2 L^4 k_0^2\right) e^{-\frac{9}{16}\omega^2 L^4 k_0^2} \end{cases} \quad (222)$$

La moyenne de l'expression (220) devient ainsi

$$D_q = \frac{3}{4\pi} n\tau \frac{\hbar}{m} \omega L^2 k_0^2 e^{-\frac{9}{16}\omega^2 L^4 k_0^2} ; \quad (223)$$

d'où en tenant compte de (216) :

$$\boxed{D_q = 3\pi^{1/2} n\tau\gamma k_0^2 L^2 e^{-9\pi^3 \frac{m^2}{h^2}\gamma^2 k_0^2 L^4}} \quad (224)$$

2°) En remplaçant maintenant $\Phi(u)$ par la seconde des expressions (211), nous avons

$$D = \frac{n\hbar}{2km} \frac{\sigma^2}{L^2} \int_0^{k^2L^2} \sin\left(\omega L \frac{1}{\sqrt{u}}\right) du$$

$$= \frac{1}{2\pi} n\tau \frac{\hbar}{m}\left[k \sin\left(\frac{\omega}{k}\right) + \omega \cos\left(\frac{\omega}{k}\right) + \frac{\omega^2}{k} \operatorname{si}\left(\frac{\omega}{k}\right)\right], \quad (225)$$

où $\operatorname{si} x = -\int_x^\infty \frac{\sin t}{t} dt$.

Pour $kL \gg \omega L$, l'expression (225) tend vers la valeur D_0 donnée par (218). Pour les valeurs plus faibles, c'est-à-dire pour $kL \ll \omega L$, nous pouvons faire usage de l'expression asymptotique suivante [35] :

$$\operatorname{si} x = -\frac{1}{x}\cos x \quad (226)$$

obtenant ainsi :

$$D = \frac{1}{2\pi} n\tau \frac{\hbar}{m} k \sin\left(\frac{\omega}{k}\right). \quad (227)$$

Nous calculons la moyenne de Boltzmann de cette expression en nous servant de l'intégrale approchée (114). Il vient alors :

$$\left\langle k \sin\left(\frac{\omega}{k}\right)\right\rangle = \left[1 + \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{1/3} \frac{\omega}{k_0}\right] e^{-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{1/3} \frac{\omega}{k_0}} ; \quad (228)$$

d'où :

$$D_{cl} = \frac{1}{2\pi} n\tau \frac{\hbar}{m} \omega \left[1 + \left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{1/3} \frac{\omega}{k_0}\right] e^{-\left(\frac{\sqrt{\pi}}{4}\right)^{1/3} \frac{\omega}{k_0}} . \quad (229)$$

Avec (216), cette expression prend la forme

$$D_{cl} = 2\pi^{1/2} n\tau\gamma \left[1 + 2^{4/3}\pi^{5/3} \frac{m}{\hbar} \frac{\gamma}{k_0}\right] e^{-2^{4/3}\pi^{5/3} \frac{m}{\hbar}\frac{\gamma}{k_0}} . \quad (230)$$

Remarquons que pour $k_0 \to \infty$ cette expression tend vers $2\pi^{1/2} n\tau\gamma$, soit la moitié de la valeur limite correcte qui résulte de l'expression (225). C'est là l'effet de l'approximation (226) et quantitativement la formule (230) n'est donc applicable que dans un domaine restreint. Toutefois, il nous semble qu'en écrivant :

$$\boxed{D_{cl} = \begin{cases} \text{expression (230)} & \text{pour } k \ll \frac{m}{\hbar}\gamma \\ 4\pi^{1/2} n\tau\gamma & \text{pour } k \gg \frac{m}{\hbar}\gamma , \end{cases}} \quad (231)$$

nous définissons assez bien le comportement de la fonction D_{cl} (fonction qui en toute rigueur est donnée par la moyenne de Boltzmann de (225)).

La figure 22 montre l'allure qualitative du déplacement en fonction de $k_0 L$. La courbe I représente D_q et la courbe II D_{cl}. Comme cela résulte de (223), D_q possède des valeurs importantes seulement à gauche de la valeur $z_1/\omega L$, alors que D_{cl} se situe essentiellement à droite de la valeur de $z_2 \omega L$, z_1 et z_2 étant des nombres de l'ordre de l'unité. En supposant, comme nous l'avons fait, que $\omega L \gg 1$, les deux courbes se trouvent bien séparées par un domaine où chacune des deux expressions ne possède que des valeurs extrêmement faibles.

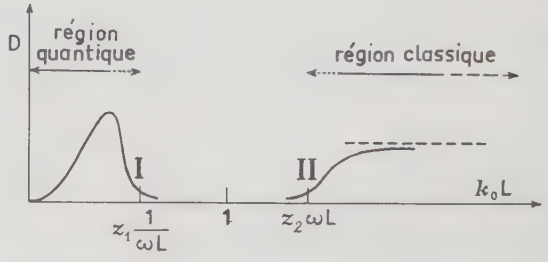

FIG. 22. — Allure qualitative du déplacement dans l'hypothèse $\omega L \gg 1$.

Le centre de ce domaine frontalier entre la région quantique et la région classique se situe autour de la valeur $k_0 L \approx 1$, soit $p_0 L \approx \hbar$. Comme précédemment, la limite entre les deux régions est ainsi conditionnée par le principe d'incertitude.

Passons maintenant à la discussion du déplacement en fonction de la masse m. En substituant la relation $k_0^2 = \frac{2mkT}{\hbar^2}$ dans (224), nous obtenons la forme suivante de l'expression quantique :

$$D_q = 6\pi^{1/2} n\tau \left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right) mkT \exp\left[-18\pi^3 \left(\frac{\gamma L^2}{\hbar^2}\right)^2 m^3 kT\right]. \quad (232)$$

En faisant la même substitution dans (230), l'expression classique s'écrit

$$D_{cl} = 2\pi^{1/2} n \tau \gamma \left[1 + 2^{5/6} \pi^{5/3} \gamma \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{kT}} \right] \exp \left[- 2^{5/6} \pi^{5/3} \gamma \frac{\sqrt{m}}{\sqrt{kT}} \right]. \qquad (233)$$

Rappelons que nos expressions ne sont valables que lorsque la condition $\omega L \gg 1$ est remplie, condition que nous pouvons écrire, en tenant compte de la définition (208) de ω :

$$4\pi^{3/2} \frac{m}{\hbar} \gamma L \gg 1 . \qquad (234)$$

L'expression quantique (232) fait apparaître une variation très importante de D avec m, variation qui expliquerait que la masse du perturbateur peut jouer un rôle déterminant dans le mécanisme du déplacement vers les grandes fréquences.

L'interprétation des déplacements « bleus » observés avec les perturbateurs légers devient alors possible en supposant la validité de cette formule. En effet, selon (232), le déplacement D (supposé être « bleu ») décroît rapidement lorsque m dépasse la valeur m_{max} (voir fig. 23).

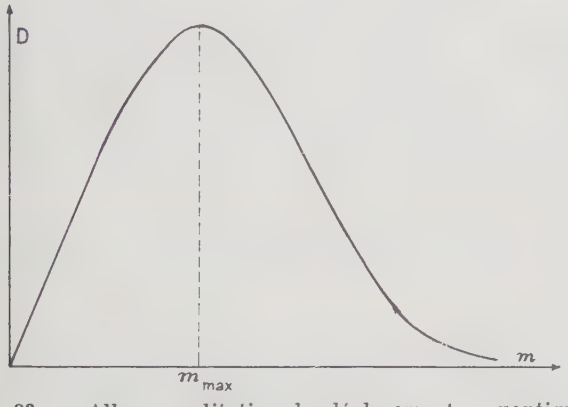

Fig. 23. — Allure qualitative du déplacement « quantique » en fonction de la masse réduite.

On conçoit alors que seuls les perturbateurs légers puissent donner lieu à des valeurs de m inférieures à cette limite. Malheureusement, nous ignorons la valeur des paramètres γ et L du potentiel mis en jeu et de ce fait notre interprétation garde encore le caractère d'une hypothèse.

Application numérique. — Nous essayons d'obtenir un ordre de grandeur du domaine d'action de notre potentiel à partir de la valeur expérimentale du déplacement D. Pour le cas du mélange Hg - He, les mesures effectuées par de Kluiver [8] donnent un déplacement de la raie 2 537Å de 0,031 $cm^{-1}\,am^{-1}$ vers les grandes fréquences.

Avec les valeurs suivantes des paramètres :

$$\sigma = 3{,}42\ \text{Å}$$

(voir § E), $kT = 4{,}14 \cdot 10^{-14}$ ergs ($T = 300°$ K),

$m = 3{,}92 \cdot 1{,}67 \cdot 10^{-24}$ g, l'équation (232) s'écrit

$$D = 0{,}095\, y\, e^{-0{,}653\, y^2} \quad \text{où} \quad y = \frac{\gamma L^2}{\hbar^2} \cdot 10^{-40} .$$

En posant D = 0,031, nous trouvons

$$\frac{\gamma L^2}{\hbar^2} = 1{,}54 \cdot 10^{40} .$$

Par ailleurs nous pouvons établir l'ordre de grandeur du rayon d'action L en utilisant la relation (234).

En effet, en tenant compte du résultat précédent, cette relation peut s'écrire

$$L \ll 2\pi^{1/2} \cdot 1{,}54 \cdot 10^{40}\, m\hbar = 0{,}24\ \text{Å}$$

Ce résultat montre que l'existence d'un effet quantique est liée à la présence de potentiels possédant un rayon d'action qui ne dépasse pas l'ordre du dixième d'Angström.

3. — *Sphères rigides à rayon variable*

En introduisant, dans le paragraphe C, la méthode de perturbation sur laquelle sont basés les calculs développés par la suite, nous avions supposé que le rayon des spères rigides de l'approximation zéro était le même à l'état de base et à l'état excité. La phase δ_l^0 de (77) associée à ces sphères restait alors inchangée au cours de la transition et s'éliminait de ce fait de la différence $\hat{\delta}_l - \delta_l$.

Cette hypothèse paraît justifiée tant que nous ne considérons que des transitions correspondant aux raies de résonance. En effet, la position de la partie fortement répulsive du potentiel, partie que nous avons assimilée au mur vertical, ne varie certainement pas beaucoup au cours d'une telle transition. Nous pouvons donc admettre qu'une éventuelle variation du rayon σ est suffisamment faible pour ne pas mettre en cause la validité de la plupart de nos expressions, ou plus précisément de celles qui sont basées sur l'approximation classique. Toutefois, on peut s'attendre à ce qu'une variation même très faible de σ donne lieu à un effet quantique; c'est ce que nous montrerons dans cette dernière partie du présent paragraphe.

Supposons donc que le rayon σ des sphères rigides subit une variation $\Delta\sigma$ lorsque l'atome actif passe de l'état de base à l'état excité. Par ailleurs, nous simplifions le problème en négligeant tous les autres types d'interaction. Le modèle ainsi construit est représenté par la figure 24 [36].

Du point de vue de la théorie quasi-classique, la raie spectrale émise ou absorbée par un tel système

ne peut pas être déplacée par rapport à la fréquence ν_0 de l'atome isolé car toutes les transitions s'effectuent entre les mêmes valeurs d'énergie électronique. Si nous trouvons néanmoins un déplacement, celui-ci sera nécessairement dû à un effet quantique.

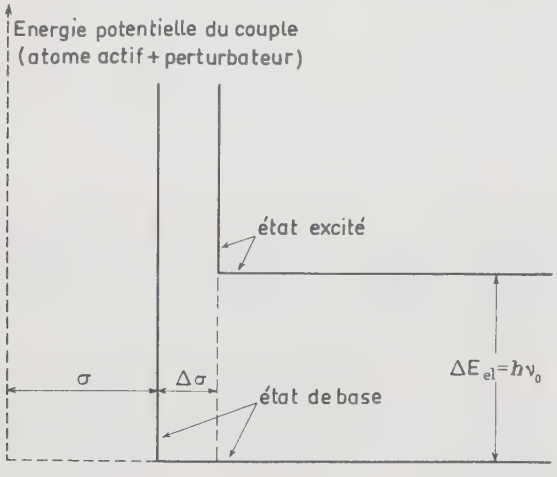

FIG. 24

Soit comme précédemment δ_l^0 la phase correspondant à la forme asymptotique de la fonction d'onde (67) qui décrit le choc entre deux sphères rigides : on démontre alors que la différence $\hat{\delta}_l^0 - \delta_l^0$ pour une variation de $\Delta\sigma$, considérée comme faible devant σ, est donnée par

$$\hat{\delta}_l^0 - \delta_l^0 = \Delta\sigma\,\mathbf{K} \quad \text{avec } \mathbf{K} = \frac{1}{\sigma}\sqrt{(k\sigma)^2 - l^2}\,. \quad (235)$$

En portant cette relation dans la première des formules de Lindholm quantiques ($59a$) on obtient l'expression suivante du déplacement :

$$\mathrm{D} = \frac{n\hbar}{2km}\int_0^{k\sigma} 2l \sin(2\Delta\sigma\,\mathbf{K})\,dl\,. \quad (236)$$

Après la substitution $\mathbf{K}^2\,\mathrm{L}^2 = u$, cette expression prend la forme

$$\mathrm{D} = \frac{n\hbar}{2km}\,\frac{\sigma^2}{\mathrm{L}^2}\int_0^{k^2\mathrm{L}^2} \sin\left(\frac{2\Delta\sigma}{\mathrm{L}}\sqrt{u}\right)du\,. \quad (237)$$

Ceci représente la même relation mathématique que (220) et il suffit donc de répéter le calcul effectué précédemment pour aboutir à l'expression suivante :

$$\mathrm{D} = \frac{1}{\pi}\,n\tau\,\frac{\hbar}{m}\,\Delta\sigma\; e^{-k_0^2\,(\Delta\sigma)^2}. \quad (238)$$

Pour que cette expression donne des déplacements notables, il est nécessaire que $k_0\,\Delta\sigma$ ne dépasse pas des valeurs de l'ordre de l'unité. Nous retrouvons ainsi la limite

$$k_0\,\Delta\sigma \approx 1\,, \quad \text{soit } p_0\,\Delta\sigma \approx \hbar$$

fixée par le principe d'incertitude pour l'existence de toute expression quantique.

En introduisant l'énergie thermique $\boldsymbol{k}\mathrm{T}$ à la place de k_0 dans (238), on a

$$\mathrm{D} = \frac{4n\tau}{h}\,\Delta\sigma\,\boldsymbol{k}\mathrm{T}\,e^{-\frac{2m\mathbf{k}\mathrm{T}\,(\Delta\sigma)^2}{\hbar^2}}\,; \quad (239)$$

cette relation fait apparaître une dépendance par rapport à m semblable à celle de la formule (232), dépendance qui souligne l'analogie entre les deux modèles.

Application numérique. — Pour le couple Hg - He nous obtenons, en utilisant les mêmes données que dans le calcul précédent :

$$\mathrm{D} = 0{,}066\,8\; z\, e^{-0{,}491\,z^2} = 0{,}031\,; \quad z = \Delta\sigma\cdot 10^9\,.$$

Nous trouvons $z = 1{,}78$, d'où

$$\Delta\sigma = 1{,}78\cdot 10^{-1}\ \text{Å} \approx 0{,}18\ \text{Å}\,.$$

Ce résultat confirme donc celui obtenu précédemment, à savoir que les effets quantiques sont liés à des actions à courte distance (de l'ordre du dixième d'Angström).

Ce dernier fait permet de penser que la théorie de choc reste applicable au-delà des basses pressions lorsque les forces répulsives à courte distance jouent un rôle important. En effet, il est certain que, pour ce type de forces, les interactions multiples sont négligeables; en outre, on peut alors admettre que le temps de libre parcours est grand devant la durée des chocs. Tout ceci justifie donc l'application de la théorie de choc à ce genre de phénomènes même à des pressions plus élevées.

II. — FREQUENCE DE VIBRATION-ROTATION

Cette deuxième partie de ce mémoire traite de l'influence de la pression sur le spectre infrarouge de vibration-rotation des molécules diatomiques. La différence essentielle par rapport au problème étudié dans le chapitre précédent consiste donc dans le fait que l'état électronique de la particule active ne subit pas de changement au cours de la transition optique. Par ailleurs, les faits expérimentaux auxquels nous nous rapporterons concernent, comme dans le premier chapitre, uniquement les spectres d'absorption.

La nature des perturbations spectrales observées dans l'infrarouge est en relation avec le caractère de polarité de la molécule active.

1°) Dans le cas des molécules diatomiques non polaires, molécules qui à l'état isolé ne possèdent pas de spectre de vibration-rotation, la pression fait apparaître un spectre « induit » à l'emplacement des fréquences interdites.

2°) Dans le cas des molécules polaires, dont le spectre à l'état isolé est constitué par les deux branches P et R, la branche Q étant interdite, la présence des particules perturbatrices provoque en gros les modifications suivantes du spectre :

— apparition d'une branche Q induite;
— déplacement et élargissement des raies des deux autres branches.

Ces modifications peuvent devenir très importantes dans les mélanges gazeux sous haute pression et dans les solutions liquides. La structure de la bande se résout alors en un contour très simple, où la branche Q constitue un intense maximum central et où les branches P et R prennent la forme de deux épaulements latéraux ou bien disparaissent entièrement.

L'apparition du spectre induit dans le cas des molécules non polaires, phénomène mis en évidence par Crawford et Welsh et étudié par Welsh et coll.[37], a été attribuée par Kranendonk [38] à une distorsion du nuage électronique de ces molécules au moment d'un choc avec une molécule perturbatrice. Cette distorsion donne lieu à un moment dipolaire absorbant, non existant dans la molécule isolée.

Les modifications spectrales intervenant dans le cas des molécules polaires et étudiées notamment par Vodar, Coulon, Oksengorn et Vu-Haï dans les mélanges gazeux [39] à [44] et par Mlle Josien et coll., dans les solutions liquides [45] à [47], présentent un aspect plus complexe, et le problème de leur interprétation ne paraît pas encore entièrement résolu. D'après les travaux théoriques de Galatry et Turrel [48], [49], la branche Q induite serait due à deux causes : d'une part à la modification des règles de sélection, par suite d'une perturbation de la fonction d'onde de rotation sous l'action du potentiel intermoléculaire; d'autre part, à l'apparition d'un moment dû aux interactions de recouvrement selon un mécanisme analogue à celui invoqué dans le cas des molécules non polaires.

Dans tous les cas et quelle que soit l'origine de la branche Q induite, nous pouvons admettre que la fréquence correspondant au maximum de cette branche est assimilable à la fréquence de vibration pure.

L'écart entre cette fréquence et la fréquence fondamentale ν_0 de la molécule isolée représente alors la perturbation de la fréquence de vibration sous l'action des forces intermoléculaires. L'étude quantitative du déplacement $\Delta\nu = \nu - \nu_0$, à laquelle nous nous proposons de contribuer par le présent travail, fournit des renseignements sur la nature et l'importance des forces intermoléculaires mises en jeu.

La première formule reliant, pour une molécule active donnée, le déplacement $\Delta\nu$ aux propriétés du milieu perturbateur est due à Kirkwood [50], Bauer et Magat [51]. Cette formule, qui est valable pour les solutions diluées s'écrit :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = C^{te} \cdot \frac{1}{R_0^3} \cdot \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1}, \qquad (240)$$

où ε est la constante diélectrique du solvant et R_0 le rayon d'une cavité virtuelle creusée dans ce dernier. (Il a été proposé d'identifier R_0 à la somme des rayons du couple formé par une molécule du soluté et une molécule du solvant [48]). Des généralisations de la formule (240) ont été proposées plus récemment [52] à [55], ayant pour but l'amélioration des valeurs calculées de $\Delta\nu$, car on constate que les valeurs obtenues avec cette formule sont en général trop faibles devant les valeurs expérimentales. Il semble cependant que l'accord entre la théorie et l'expérience reste qualitatif tant que l'on ne fait intervenir que la seule énergie électrostatique. Benson, Wiederkehr et Drickamer [56], [57] ont alors discuté globalement d'autres types d'interaction entre la molécule active et les molécules perturbatrices, en particulier l'énergie de dispersion. Nous présentons ici un calcul plus détaillé de cette énergie applicable au cas des hydracides perturbés par différents corps, notamment des gaz rares.

En ce qui concerne l'effet de la pression sur les raies qui composent les branches P et R, des mesures effectuées à des densités faibles [58], [59] et moyennes [44] montrent que les déplacements et élargissements de ces raies varient suivant chaque raie considérée [60]. Cet effet, discuté récemment par différents auteurs [61] à [64], n'a pas pu être expliqué de façon satisfaisante par des théories simples. D'autre part, il ne paraît pas certain que l'énergie de dispersion soit la cause principale de ces phénomènes [63]. Par conséquent, nous ne considérons dans ce travail que les fréquences associées aux transitions entre les mêmes états rotationnels.

A. — Le mécanisme de l'interaction

Suivant la méthode classique de Kirkwood, Bauer et Magat, nous développons l'énergie d'interaction entre la molécule active et le milieu perturbateur jusqu'au second ordre, par rapport à la coordonnée de vibration r, en écrivant

$$E = E^0 + r\,E^I + r^2\,E^{II}. \qquad (241)$$

En ne faisant intervenir dans E que l'énergie électrostatique et de dispersion, il est légitime, en raison de l'additivité de ces énergies, de considérer d'abord un couple formé par une molécule active et une molécule perturbatrice. On prendra ensuite la moyenne sur toutes les positions relatives de ce couple et on multipliera cette moyenne par le nombre de couples.

En attribuant ainsi à la grandeur E la signification de l'énergie d'interaction entre les deux partenaires du couple, les coefficients E^0, E^I et E^{II} deviennent fonction de la distance intermoléculaire R ainsi que de l'angle θ formé par l'axe internucléaire et l'axe intermoléculaire (voir fig. 25).

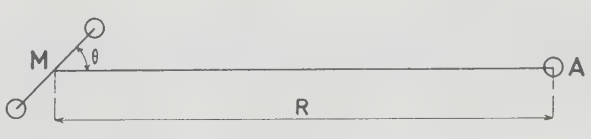

Fig. 25

Nous ajoutons l'énergie (241) au potentiel de l'oscillateur anharmonique :

$$V = \frac{1}{2} k r^2 - \frac{1}{6} \gamma k r^3 \qquad (242)$$

(γ = constante d'anharmonicité),

et, en faisant ensuite la substitution :

$$r = r_0 + x\,, \qquad (243)$$

nous obtenons le développement suivant jusqu'au second ordre en x de l'énergie totale :

$$E + V = E^0 + \frac{1}{2} k r_0^2 - \frac{1}{6} \gamma k r_0^3 + r_0 E^I + r_0^2 E^{II} + x \left(k r_0 - \frac{1}{2} \gamma k r_0^2 + E^I + 2 r_0 E^{II} \right) + x^2 \left(\frac{1}{2} k - \frac{1}{2} \gamma k r_0 + E^{II} \right) \qquad (244)$$

En annulant le coefficient de x de cette expression, nous déterminons la valeur de r_0, valeur qui définit la nouvelle position d'équilibre de l'oscillateur. Nous considérons E^I et E^{II} comme petits devant k et nous obtenons

$$r_0 = -\frac{E^I}{k}\,. \qquad (245)$$

En substituant ceci dans (244), nous pouvons écrire

$$E + V = k \frac{x^2}{2} + E^0 + \frac{x^2}{2} (2 E^{II} + \gamma E^I), \qquad (246)$$

après avoir négligé les termes petits au second ordre.

Le potentiel d'interaction

$$V^* = E^0(\theta) + \frac{x^2}{2} [2 E^{II}(R, \theta) + \gamma E^I(R, \theta)] \qquad (247)$$

peut être considéré comme suffisamment faible devant l'énergie de vibration pour que la méthode de perturbation quantique soit applicable au calcul du déplacement des niveaux de vibration. (Par contre, en ce qui concerne la rotation, cette méthode ne semble pas pouvoir rendre compte de la variation du déplacement de ces niveaux en fonction du nombre quantique de rotation J, variation observée expérimentalement dans les branches P et R).

En nous limitant à la seule vibration, nous calculons le déplacement des niveaux et nous prenons ensuite la moyenne classique sur les angles θ supposés être distribués uniformément. Nous obtenons ainsi l'expression suivante des niveaux d'énergie perturbés

$$\mathcal{E}(R) = \frac{1}{2} \langle \psi_v | x^2 | \psi_v \rangle \cdot [2 \overline{E^{II}(R)} + \gamma \overline{E^I(R)}] \qquad (248)$$

où les symboles $\overline{E^I}$ et $\overline{E^{II}}$ indiquent les moyennes sur θ de E^I et E^{II}. L'élément de matrice $\langle \psi_v | x^2 | \psi_v \rangle$ pris avec les fonctions d'onde de vibration ψ_v possède la valeur

$$\langle \psi_v | x^2 | \psi_v \rangle = \hbar (mk)^{-1/2} (v + 1/2)\,. \qquad (249)$$

(v = nombre quantique de vibration.)

La différence d'énergie entre les deux niveaux $v = 1$ et $v = 0$ s'écrit

$$\Delta \mathcal{E} = \frac{1}{2} \hbar (mk)^{-1/2} (2 \overline{E^{II}} + \gamma \overline{E^I})\,. \qquad (250)$$

En utilisant les relations $\frac{1}{2\pi} \sqrt{k/m} = \nu$ et $\Delta \mathcal{E} = h \Delta \nu$, nous arrivons finalement à l'expression suivante du déplacement relatif :

$$\Delta \nu / \nu = \frac{1}{8 \pi^2 m \nu^2} (2 \overline{E^{II}} + \gamma \overline{E^I})\,. \qquad (251)$$

Cette relation constitue la généralisation courante de la formule K.B.M. mentionnée dans l'introduction de ce chapitre. Son application réclame la connaissance des deux dérivées E^I et $2E^{II}$ de l'énergie d'interaction par rapport à la distance internucléaire. Le calcul de ces grandeurs, s'il est relativement facile dans le cas d'une énergie purement électrostatique, demande une étude plus détaillée lorsqu'on fait intervenir l'énergie de dispersion.

Les paragraphes suivants seront consacrés à l'évaluation des coefficients E^I et E^{II} pour l'interaction d'une molécule du type X-H avec un atome perturbateur.

B. — L'expression formelle de l'énergie de dispersion

D'après les considérations générales du paragraphe précédent, notre problème consiste à calculer l'énergie d'interaction et ses dérivées pour un couple formé par une molécule diatomique et un atome perturbateur. Nous effectuons ce calcul en utilisant le procédé bien connu de calcul des forces de dispersion par la méthode de variation [65].

Partant des expressions générales qui caractérisent cette méthode, nous explicitons l'énergie de dispersion dans le cas d'un couple formé par deux particules dont l'une est à symétrie de révolution, l'autre à symétrie sphérique.

Nous écrivons d'abord le potentiel d'interaction instantané V entre les électrons de la molécule (portant l'indice 1) et ceux de l'atome (portant l'indice 2) en nous limitant au seul terme dipolaire. Ceci nous conduit à l'expression suivante :

$$V = \sum_{ij} \frac{e^2}{R^3} (x_{1i} x_{2j} + y_{1i} y_{2j} - 2 z_{1i} z_{2j}). \qquad (252)$$

Ici x, y et z sont des coordonnées cartésiennes des électrons dans un système dont l'axe z est dirigé du centre de la molécule au centre de l'atome. La sommation sur i s'étend à tous les électrons de l'atome. Nous écrivons alors la fonction d'onde perturbatrice par le potentiel [252] sous la forme

$$\psi = \psi_0 (1 + v) \qquad (253)$$

où $\boldsymbol{v}$ est une fonction auxiliaire que nous définissons par la relation :

$$\boldsymbol{v} = \sum_{ij} \lambda_{ij} (x_{1i} x_{2j} + y_{1i} y_{2j} - 2 z_{1i} z_{2j}) , \qquad (254)$$

(en introduisant ainsi une certaine proportionnalité entre la perturbation de la fonction d'onde et le potentiel perturbateur (252).

En exigeant que l'expression

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle - E_0 \qquad (255)$$

soit minimum, nous pouvons déterminer les paramètres inconnus λ_{ij}. En effet, on démontre que l'équation (255) peut s'écrire sous la forme

$$E = \frac{\langle V \rangle + 2 \langle \boldsymbol{v} V \rangle + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_i \left\langle \left(\frac{\partial \boldsymbol{v}}{\partial x_i} \right)^2 \right\rangle}{1 + \langle \boldsymbol{v} \rangle}, \qquad (256)$$

où les crochets signifient des éléments de matrice pris avec les fonctions d'onde ψ_0 des particules isolées. (La notation x_i désigne l'ensemble des coordonnées x_{1i}, x_{2j}, y_{1i}, ... etc , et M = masse de l'électron). L'annulation des dérivées de (256) par rapport aux paramètres λ_{ij} (contenus dans $\boldsymbol{v}$) fournit des équations permettant d'exprimer ces paramètres en fonction des grandeurs connues. En resubstituant les expressions ainsi obtenues dans (256), nous aboutissons à l'expression de l'énergie de dispersion cherchée.

Avant d'effectuer ce calcul explicitement, nous faisons une première hypothèse simplificatrice. Elle consiste à supposer que *la fonction d'onde de l'atome perturbateur est composée de fonctions d'onde monoélectroniques à symétrie sphérique.* Par là la validité rigoureuse de notre calcul est limitée au cas où les perturbateurs sont des gaz rares. Pour d'autres cas, ce calcul ne permet qu'une estimation très approchée de l'énergie d'interaction.

Grâce à notre hypothèse, l'expression de E obtenue en portant (252) et (254) dans (256) se simplifie considérablement, car plusieurs éléments de matrice figurant dans cette expression possèdent maintenant la valeur zéro. En effet, on a

$$\langle x_{2j} \rangle = \langle y_{2j} \rangle = \langle z_{2j} \rangle = 0 ,$$

d'où $\langle V \rangle = \langle \boldsymbol{v} \rangle = 0$.

Il vient ainsi

$$E = 2 \frac{e^2}{R^3} \sum_{ij} \lambda_{ij} \langle z_{2j}^2 \rangle \{ \langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle \} + \frac{\hbar^2}{2M} \sum_{ij} \lambda_{ij}^2 \{ 6 \langle z_{2j}^2 \rangle + \langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle \} . \qquad (257)$$

En posant $\partial E / \partial \lambda_{ij} = 0$, on a

$$\lambda_{ij} = - \frac{2 M e^2}{\hbar^2 R^3} \cdot \frac{[\langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle] \langle z_{2j}^2 \rangle}{6 \langle z_{2j}^2 \rangle + \langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle} \qquad (258)$$

Nous substituons ceci dans (257) et l'expression de l'énergie de dispersion prend la forme

$$E = - \frac{12 M e^4}{\hbar^2 R^6} \sum_{ij} \frac{\frac{1}{36} [\langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle]^2 \langle z_{2j}^2 \rangle^2}{\frac{1}{6} [\langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle] + \langle z_{2j}^2 \rangle} . \qquad (259)$$

Rappelons que les coordonnées intervenant dans cette expression se rapportent à un système fixe dans l'espace dont l'axe z pointe dans la direction de l'axe intermoléculaire. Nous introduisons maintenant un système ξ, η, ζ lié à la molécule, en faisant coïncider l'axe ζ avec l'axe internucléaire (voir fig. 26). La position relative des deux systèmes étant repérée par les angles d'Euler θ, ψ et φ (où θ est l'angle entre les axes z et ζ), nous écrivons les relations qui relient les anciennes coordonnées aux nouvelles. La première de ces relations est donnée par

Fig. 26

$$x_{1i}^2 = \xi_i^2 (\cos\varphi \cos\psi - \sin\varphi \sin\psi \cos\theta)^2 + \eta_i^2 (-\sin\varphi \cos\psi - \cos\varphi \sin\psi \cos\theta)^2 + \zeta_i^2 \sin^2\theta \sin^2\psi + \text{termes rectangles.} \qquad (260)$$

Les termes rectangles contiennent les produits $\xi\eta$, $\eta\zeta$ et $\xi\zeta$.

Nous faisons maintenant une seconde hypothèse simplificatrice, en supposant que *la fonction d'onde de la molécule est composée de fonctions monoélectroniques possédant une symétrie de révolution.* Ceci semble justifié lorsqu'on considère des molécules diatomiques simples. Dans cette hypothèse, l'élément de matrice de l'expression (260) prend une forme particulièrement simple. En effet, du fait que

$$\langle \xi \rangle = \langle \eta \rangle = 0,$$

les termes rectangles n'interviennent pas dans le calcul de cet élément de matrice. D'autre part on a $\langle \xi^2 \rangle = \langle \eta^2 \rangle$ et on peut ainsi écrire

$$\langle x_{1i}^2 \rangle = \langle \xi_i^2 \rangle \cdot (\cos^2\psi + \sin^2\psi \cos^2\theta) + \langle \zeta_i^2 \rangle \sin^2\theta \sin^2\psi . \qquad (261)$$

Avec des relations analogues pour $\langle y_{1i}^2 \rangle$ et $\langle z_{1i}^2 \rangle$, on arrive finalement à l'équation suivante :

$$\langle x_{1i}^2 \rangle + \langle y_{1i}^2 \rangle + 4 \langle z_{1i}^2 \rangle = \langle \xi_i^2 \rangle (2 + 3 \sin^2\theta) + \langle \zeta_i^2 \rangle (1 + 3 \cos^2\theta). \qquad (262)$$

Nous introduisons alors une dernière hypothèse, aux termes de laquelle *nous ne faisons intervenir* dans le calcul de E que *la couche extérieure de la molécule et celle de l'atome.* Ceci est plausible du fait que les électrons internes sont en général fortement liés aux noyaux et donc peu polarisables [65].

En complément de cette hypothèse, nous pouvons admettre que *les éléments de matrice intervenant dans* (259) *possèdent la même valeur pour tous les électrons appartenant au même partenaire.*

Nous pouvons alors supprimer les indices i et j de (262). En substituant cette équation dans (259) et en désignant par $\mathcal{N}_1$ et $\mathcal{N}_2$ respectivement le nombre d'électrons de la couche extérieure de la molécule et de l'atome, nous obtenons pour l'énergie de dispersion l'expression suivante :

$$E = -\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \frac{12 M e^4}{\hbar^2 R^6} \cdot \frac{\frac{1}{36} \varkappa^2 [\langle \xi^2 \rangle (2 + 3 \sin^2 \theta) + \langle \zeta^2 \rangle (1 + 3 \cos^2 \theta)]^2}{\frac{1}{6} [\langle \xi^2 \rangle (2 + 3 \sin^2 \theta) + \langle \zeta^2 \rangle (1 + 3 \cos^2 \theta)] + \varkappa} \tag{263}$$

où

$$\varkappa = \langle z_2^2 \rangle . \tag{263bis}$$

Pour faire apparaître les coefficients E^I et E^{II} intervenant dans la formule (251) du déplacement de fréquence, nous devons écrire l'expression (263) sous la forme de son développement (241) par rapport à la coordonnée de vibration r. Nous posons :

$$\begin{cases} \langle \xi^2 \rangle = \alpha' + \beta' r + \gamma' r^2 \\ \langle \zeta^2 \rangle = \alpha'' + \beta'' r + \gamma'' r^2 \end{cases} \tag{264}$$

et nous substituons ces relations dans (263). En groupant les termes par puissances de r et en comparant l'expression obtenue au développement (241) nous aboutissons aux relations suivantes :

$$\begin{cases} E^I = -\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \dfrac{12 M e^4}{\hbar^2 R^6} \varkappa^2 \dfrac{\beta'' - \beta'}{2} \dfrac{(A + u^2)(B + u^2)(E + u^2)}{(D^2 + u^2)^2} \\ E^{II} = -\mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 \dfrac{12 M e^4}{\hbar^2 R^6} 2 \varkappa^3 \left[\varkappa \dfrac{(\beta'' - \beta')^2}{(\alpha'' - \alpha')^3} \dfrac{(B + u^2)^2}{(D^2 + u^2)^3} + \dfrac{\gamma'' - \gamma'}{\alpha'' - \alpha'} \dfrac{(A + u^2)(C + u^2)}{(D^2 + u^2)^2} \right] \end{cases} \tag{265}$$

Dans ces expressions la signification des différentes grandeurs est donnée par :

$$A = \frac{5\alpha' + \alpha''}{3(\alpha'' - \alpha')}, \text{ relations analogues pour B et C;} \tag{266a}$$

$$P = \frac{\varkappa}{\alpha'' - \alpha'} \tag{266b}$$

$$E = A + 4P \tag{266c}$$

$$D^2 = A + 2P . \tag{266d}$$

Nous pouvons exprimer les formules (265) sous une forme plus pratique en y introduisant la polarisabilité α de l'atome perturbateur. (Ne pas confondre avec les grandeurs α' et α'' des expressions précédentes). Celle-ci vérifie dans nos hypothèses la relation bien connue :

$$a_0 \alpha = 4 \mathcal{N}_2 \varkappa_2 \tag{267}$$

où a_0 est le rayon de Bohr.

Jusqu'à maintenant, toutes nos grandeurs sont mesurées en unités c.g.s. Pour la suite du calcul il est préférable d'exprimer les grandeurs α', β',... etc., ainsi que la grandeur $\varkappa$, en unités atomiques, c'est-à-dire en prenant comme unité de longueur le rayon de Bohr a_0. La relation (267) peut alors s'écrire sous la forme :

$$\varkappa = \left(\frac{\alpha}{4 a_0^3 \mathcal{N}_2} \right)^{1/2} \tag{268}$$

Quant aux relations (266*a-d*), elles restent inchangées lorsque l'on passe aux unités atomiques. En particulier on a, en posant $\varkappa = \sigma^{1/2}$,

$$P = \frac{\sigma^{1/2}}{\alpha'' - \alpha'} \tag{269}$$

où, selon (268),

$$\sigma = \frac{\alpha}{4 a_0^3 \mathcal{N}_2} . \tag{270}$$

En tenant compte de la définition du rayon de Bohr, à savoir $a_0 = \dfrac{\hbar^2}{e^2 M}$, les équations (265) s'écrivent :

$$\begin{cases} E^I = -\dfrac{12 e^2}{R^6} \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 a_0^4 \sigma \dfrac{\Delta\beta}{2} \dfrac{(A + u^2)(B + u^2)(E + u^2)}{(D^2 + u^2)^2} \\ E^{II} = -\dfrac{12 e^2}{R^6} \mathcal{N}_1 \mathcal{N}_2 a_0^3 2\sigma \left[\sigma \dfrac{\Delta\beta^2}{\Delta\alpha^3} \dfrac{(B + u^2)^2}{(D^2 + u^2)^3} + \sigma^{1/2} \dfrac{\Delta\gamma}{\Delta\alpha} \dfrac{(A + u^2)(C + u^2)}{(D^2 + u^2)^2} \right] . \end{cases} \tag{271}$$

Conformément à leur nouvelle définition, les grandeurs $\Delta\alpha = \alpha'' - \alpha'$, ... etc., sont maintenant sans dimension.

Les grandeurs $\overline{E^I}$ et $\overline{E^{II}}$, intervenant dans la formule (251) représentent les moyennes des expressions (271) sur toutes les orientations θ de l'axe internucléaire de la molécule par rapport à l'axe intermoléculaire. Avec une distribution angulaire, uniforme, ces moyennes sont données par l'intégrale :

$$\overline{E^{I,II}} = \frac{1}{2} \int_0^\pi E^{I,II}(\theta) \sin\theta \, d\theta . \tag{272}$$

En développant les numérateurs de (271), nous écrivons l'expression (272) sous la forme

$$\left\{\begin{array}{l} \overline{E^{I}} = -\dfrac{6\,e_2}{R^6}\,\mathcal{H}_1\,\mathcal{H}_2\,a_0^4\,\sigma\,\dfrac{\Delta\beta}{2}\,\{ABEI_0' + [AB + (A+B)\,E]\,I_2' + (A+B+E)\,I_4' + I_6'\} \\ \overline{E^{II}} = -\dfrac{6\,e^2}{R^6}\,\mathcal{H}_1\,\mathcal{H}_2\,2a_0^3\,\sigma\left\{\sigma\,\dfrac{\Delta\beta^2}{\Delta\alpha^3}\,(B^2\,I_0'' + 2BI_2'' + I_4'') + \sigma^{1/2}\,\dfrac{\Delta\gamma}{\Delta\alpha}\,[ACI_0' + (A+C)\,I_2' + I_4']\right\} \end{array}\right. \tag{273}$$

où les grandeurs I_n' et I_n'' représentent les intégrales suivantes :

$$\left\{\begin{array}{l} I_n' = \displaystyle\int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(D^2+u^2)^2}\,du\,, \\ I_n'' = \displaystyle\int_{-1}^{+1} \frac{u^n}{(D^2+u^2)^3}\,du\,. \end{array}\right. \tag{274}$$

Nous introduisons les abréviations :

$$\left\{\begin{array}{l} f = \dfrac{\Delta\beta}{2}\,\{ABEI_0' + [AB + (A+B)\,E]\,I_2' + (A+B+E)\,I_4' + I_6'\} \\ g = \sigma\,\dfrac{\Delta\beta^2}{\Delta\alpha^3}\,(B^2\,I_0'' + 2BI_2'' + I_4'') + \sigma^{1/2}\,\dfrac{\Delta\gamma}{\Delta\alpha}\,[ACI_0' + (A+C)\,I_2' + I_4']\,; \end{array}\right. \tag{275}$$

en remarquant que selon (270), $\mathcal{H}_2\,a_0^3\,\sigma = \dfrac{\alpha}{4}$ nous pouvons alors écrire :

$$\left\{\begin{array}{l} \overline{E^{I}} = -\dfrac{3}{2}\,\mathcal{H}_1\,\dfrac{e^2}{R^6}\,\alpha f\,, \\ \overline{E^{II}} = -\dfrac{3}{2}\,\mathcal{H}_1\,\dfrac{e^2}{R^6}\,2\alpha g\,. \end{array}\right. \tag{276}$$

En substituant ces relations dans (251), nous obtenons l'expression suivante pour le déplacement relatif de la fréquence de vibration :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{3\,\mathcal{H}_1\,e^2\,\alpha}{16\,R^6\,\pi^2\,m\nu^2}\,(4g + \gamma f)\,. \tag{277}$$

Cette expression se rapporte à un perturbateur se trouvant à une distance R fixe par rapport à la molécule active. Nous évaluons l'effet provoqué par N perturbateurs enfermés dans un volume V, en multipliant par N la moyenne de (277) prise sur toutes les distances R avec une distribution spatiale uniforme.

Nous avons alors

$$\overline{\frac{\Delta\nu}{\nu}} = \frac{N}{V}\,4\pi\int_{R_0}^{\infty} \frac{\Delta\nu}{\nu}(R)\cdot R^2\,dR \tag{278}$$

où $\dfrac{N}{V} = n$ est la densité numérique des perturbateurs et où R_0 représente une distance d'approche minimale, assimilable à la somme des rayons du couple molécule-perturbateur. Avec (277), la moyenne (278) est donnée par

$$\boxed{\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{e^2}{4\pi\,m\nu^2}\,\frac{n\alpha}{R_0^3}\,\mathcal{H}_1\,(4g + \gamma f)} \tag{279}$$

Dans cette expression le facteur $\mathcal{H}_1(4g + \gamma f)$ (où f et g sont donnés par la relation (275)) dépend essentiellement de la structure électronique de la molécule active. Les valeurs des coefficients α', β', ... etc., qu'il fait intervenir, doivent être déterminées en représentant cette structure par un modèle approprié. Par ailleurs, la formule (279) montre une certaine analogie avec la relation K.B.M.

En effet, le facteur $n\alpha$ de (279) est en première approximation proportionnel au facteur $\varepsilon - 1$ de l'équation (240). Ceci n'est pas surprenant, car on sait que dans un couple de deux particules, ayant les polarisabilités α et α' les forces de dispersion sont à peu près proportionnelles au produit $\alpha\cdot\alpha'$; d'autre part le moment induit dans l'une des particules par le moment permanent de l'autre est proportionnel à la polarisabilité de la première particule. Ainsi les effets d'induction et de dispersion montrent la même proportionnabilité par rapport à α. Cependant, cette analogie est purement formelle du fait de la nature différente des forces mises en jeu dans les deux cas.

C. — Les éléments de matrice

Nous procédons maintenant au calcul des grandeurs α', β', γ' et α'', β'', γ'' qui déterminent selon (275) la valeur des fonctions f et g intervenant dans (279). Ces grandeurs représentent selon (264) les coefficients du développement des éléments de matrice $\langle\xi^2\rangle$ et $\langle\zeta^2\rangle$ par rapport à la coordonnée de vibration r. Elles sont par conséquent des constantes caractéristiques de la seule molécule active. Nous présentons ici une méthode permettant de calculer ces constantes dans le cas d'une molécule X - H, X étant l'un des halogènes F, Cl, Br ou I.

Conformément aux hypothèses générales, énoncées dans le paragraphe précédent, nous faisons abstraction des électrons des couches internes de cette molé-

cule et ne considérons que les électrons formant la liaison X - H. En distinguant ces électrons par les indices 1 et 2, nous représentons la liaison par une fonction d'onde :

$$\Psi = \mathbf{N}^{-1}\,[p(1)\,h(2) + p(2)\,h(1) + \lambda p(1)\,p(2)], \quad (280)$$

où p et h sont les orbitales de Slater $np\sigma$ et $1s$ centrées respectivement sur les noyaux des atomes X et H [66]. (n = nombre quantique principal de l'orbitale p; $\mathbf{N}$ est une constante de normalisation). Le paramètre λ, appelé constante d'ionicité, sera déterminé ultérieurement en calculant avec (280) le moment dipolaire $d\hat{u}$ aux deux électrons de liaison et en identifiant la valeur obtenue à la valeur expérimentale de ce moment [67].

En vue de certaines applications il est utile de compléter la liste des grandeurs à calculer, en y ajoutant les quatre coefficients p, q, s, t du développement suivant des éléments de matrice $\langle\zeta\rangle$ et $\langle\zeta_1\,\zeta_2\rangle$:

$$\begin{cases} \langle\zeta\rangle = p + qr \\ \langle\zeta_1\,\zeta_2\rangle = s + tr\,. \end{cases} \quad (281)$$

Gâce à la forme particulière (280) de la fonction d'onde, les éléments de matrice peuvent être exprimés en fonction d'un certain nombre d'intégrales à un et à deux centres. On vérifie aisément les relations :

$$\mathbf{N}^2\,\langle\xi^2\rangle = \mathrm{H}_\xi + \mathrm{P}_\xi\,[1 + 2\lambda(ph) + \lambda^2] + 2(\mathrm{PH})_\xi\,[(ph) + \lambda]\,, \quad (282a)$$

$$\mathbf{N}^2\,\langle\zeta^2\rangle = \mathrm{H}_\zeta + \mathrm{P}_\zeta\,[1 + 2\lambda(ph) + \lambda^2] + 2(\mathrm{PH})_\zeta\,[(ph) + \lambda]\,, \quad (282b)$$

$$\mathbf{N}^2\,\langle\zeta\rangle = \mathrm{H}'_\zeta + \mathrm{P}'_\zeta\,[1 + 2\lambda(ph) + \lambda^2] + 2(\mathrm{PH})'_\zeta\,[(ph) + \lambda]\,, \quad (282c)$$

$$\mathbf{N}^2\,\langle\zeta_1\,\zeta_2\rangle = 2\mathrm{P}'_\zeta\,\mathrm{H}'_\zeta + \lambda^2\,[\mathrm{P}'_\zeta]^2 + 2\,[(\mathrm{PH})'_\zeta]^2 + 4\lambda\mathrm{P}'_\zeta(\mathrm{PH})'_\zeta \quad (282d)$$

$$\mathbf{N}^2 = 2 + \lambda^2 + 2\,[(ph)]^2 + 4\lambda(ph)\,. \quad (282e)$$

La signification des différents termes de ces équations est la suivante

a) Intégrales à un centre.

$$\begin{cases} \mathrm{H}_\xi = \int \xi^2 h^2\,d\tau\,, & \mathrm{P}_\xi = \int \xi^2 p^2\,d\tau \\ \mathrm{H}_\zeta = \int \zeta^2 h^2\,d\tau\,, & \mathrm{P}_\zeta = \int \zeta^2 p^2\,d\tau \\ \mathrm{H}'_\zeta = \int \zeta\, h^2\,d\tau\,, & \mathrm{P}'_\zeta = \int \zeta\, p^2\,d\tau\,. \end{cases} \quad (283)$$

$$\begin{cases} (ph) = \int ph\,d\tau\,, \\ (\mathrm{PH})_\xi = \int \xi^2\, ph\,d\tau\,, \quad (\mathrm{PH})_\zeta = \int \zeta^2\, ph\,d\tau\,. \\ (\mathrm{PH})'_\zeta = \int \zeta\, ph\,d\tau\,. \end{cases} \quad (284)$$

Nous explicitons les orbitales de Slater en utilisant les coordonnées de la figure 27, où r_a est la distance entre l'électron et le noyau Cl, r_b la distance entre l'électron et le noyau H et δ la distance internucléaire.

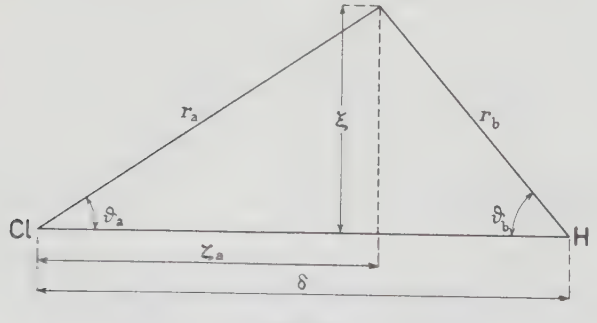

Fig. 27

Par ailleurs, l'origine du système ξ, η, ζ est placée dans le noyau Cl.

Nous avons alors :

$$\begin{cases} h = \dfrac{1}{\sqrt{\pi}}\,e^{-r_b} \\ p = \left(\dfrac{2a^7}{15\pi}\right)^{1/2} r_a^2\,e^{-ar_a}\cos\vartheta_a\,, \qquad a = \dfrac{\mathrm{Z} - \mathrm{S}}{n^*}\,. \end{cases} \quad (285)$$

Ici Z, S et n^* ont la signification habituelle, soit Z = charge du noyau, S = constante d'écran, n^* = nombre quantique principal effectif. Par ailleurs, toutes les longueurs sont mesurées en unités atomiques, c'est-à-dire en unités a_0.

Avec (285) le calcul du premier groupe d'intégrales (équations (283)) conduit aux résultats suivants :

$$\begin{cases} \mathrm{H}_\xi = 1\,, & \mathrm{P}_\xi = \dfrac{28}{5a^2} \\ \mathrm{H}_\zeta = 1 + \delta^2\,, & \mathrm{P}_\zeta = \dfrac{42}{5a^2} \\ \mathrm{H}'_\zeta = \delta\,, & \mathrm{P}'_\zeta = 0\,. \end{cases} \quad (286)$$

Nous introduisons dans (286) la coordonnée de vibration en posant :

$$\delta = \delta_0 + r\,, \quad (287)$$

où δ_0 est la distance internucléaire à l'état d'équilibre. Il vient alors :

$$\begin{cases} \mathrm{H}_\zeta = 1 + \delta_0^2 + 2\delta_0 r + r^2\,, \\ \mathrm{H}'_\zeta = \delta_0 + r\,, \end{cases} \quad (288)$$

les autres grandeurs étant indépendantes de r.

Le calcul des intégrales à deux centres (284) est effectué au moyen de coordonnées elliptiques (67) re-

liées aux coordonnées précédentes par les relations suivantes :

$$r_a = \frac{\delta}{2}(\mu+\nu)\,,\quad r_b = \frac{\delta}{2}(\mu-\nu)$$

$$r_a \cos\vartheta_a = \frac{\delta}{2}(1+\mu\nu)\,,$$

$$r_a \sin\vartheta_a = \frac{\delta}{2}[(\mu^2-1)(1-\nu^2)]^{1/2}.$$

L'élément de volume et le domaine d'intégration sont respectivement donnés par :

$$d\tau = 2\pi\left(\frac{\delta}{2}\right)^3(\mu^2-\nu^2)\,d\mu\,d\nu\,,$$

$$1\leq\mu<\infty\,,\quad -1\leq\nu\leq+1\,.$$

En exprimant (285) en fonction des coordonnées elliptiques, nous obtenons pour la première des intégrales (284) l'expression :

$$\int ph\,d\tau = 2^{-4}\left(\frac{2a^7}{15}\right)^{1/2}\delta^5\int_1^\infty\int_{-1}^{+1}(\mu+\nu)(1+\mu\nu)(\mu^2-\nu^2)\,e^{-\frac{\delta}{2}[(\mu-\nu)+a(\mu+\nu)]}\,d\mu\,d\nu\,. \tag{289}$$

Avant d'intégrer, nous écrivons le développement jusqu'au second ordre en r de cette expression. En tenant compte de (287) et en posant :

$$\delta_0\frac{a+1}{2} = a\,,\qquad \delta_0\frac{a-1}{2} = b\,, \tag{290}$$

nous obtenons :

$$\int ph\,d\tau = C\,\delta^5\,I\,, \tag{291}$$

où :

$$I = \int_1^\infty\int_{-1}^{+1}(\mu+\nu)(1+\mu\nu)(\mu^2-\nu^2)\,e^{-\left(1+\frac{r}{\delta_0}\right)(a\mu+b\nu)}\,d\mu\,d\nu\,, \tag{292}$$

et :

$$C = 2^{-4}\left(\frac{2a^7}{15}\right)^{1/2}. \tag{293}$$

Nous introduisons alors les définitions suivantes :

$$\begin{cases} S_0^0 = \displaystyle\int_1^\infty\int_{-1}^{+1}(\mu+\nu)(1+\mu\nu)(\mu^2-\nu^2)\,e^{-(a\mu+b\nu)}\,d\mu\,d\nu\,, \\ S_m^n = \displaystyle\int_1^\infty\int_{-1}^{+1}(\mu+\nu)(1+\mu\nu)(\mu^2-\nu^2)\,\mu^m\nu^n\,e^{-(a\mu+b\nu)}\,d\mu\,d\nu\,. \end{cases} \tag{294}$$

Le développement de Taylor de l'exponentielle dans (292) fait apparaître des grandeurs du type (294) et le développement de l'intégrale peut donc s'écrire sous la forme :

$$I = S_0^0 + (a S_1^0 + b S_0^1)\frac{r}{\delta_0} + (a^2 S_2^0 + 2ab\,S_1^1 + b^2 S_0^2)\frac{r^2}{2\delta_0^2}. \tag{295}$$

En posant $I = I_0 + I_1\dfrac{r}{\delta_0} + I_2\dfrac{r^2}{\delta_0^2}$ où

$$\begin{cases} I_0 = S_0^0\,, \\ I_1 = a\,S_1^0 + b\,S_0^1\,, \\ I_2 = \dfrac{1}{2}(a^2\,S_2^0 + 2ab\,S_1^1 + b^2\,S_0^2\,) \end{cases} \tag{296}$$

nous obtenons, pour l'intégrale (291), l'expression

$$(ph) = C\,\delta^5\left(I_0 + I_1\frac{r}{\delta_0} + I_2\frac{r^2}{\delta_0^2}\right). \tag{297}$$

Passons au calcul des autres intégrales de (284) et remarquons que celles-ci sont obtenues en multipliant l'intégrant de (289), suivant le cas, par l'une des trois expressions :

$$\begin{cases} \xi^2 = (r_a\sin\vartheta_a)^2 = -\dfrac{\delta^2}{4}(\mu^2\nu^2-\mu^2-\nu^2+1)\,; & \text{pour } (PH)_\xi \\ \zeta^2 = (r_a\cos\vartheta_a)^2 = \dfrac{\delta^2}{4}(\mu^2\nu^2+2\mu\nu+1)\,; & \text{pour } (PH)_\zeta \\ \zeta = r_a\cos\vartheta_a = \dfrac{\delta}{2}\,(1+\mu\nu)\,; & \text{pour } (PH)_\zeta' \end{cases} \tag{298}$$

En sortant les facteurs indépendants de μ et ν des intégrales, nous pouvons écrire :

$$\begin{cases} (PH)_\xi = & C'\,\delta^7\,K \\ (PH)_\zeta = & C'\,\delta^7\,L \\ (PH)_\zeta = & C''\,\delta^6\,M\,, \end{cases} \tag{299}$$

où

$$C' = 2^{-6}\left(\frac{2a^7}{15}\right)^{1/2}\text{ et }\quad C'' = 2^{-5}\left(\frac{2a^7}{15}\right)^{1/2}.$$

Les intégrales K, L, M ne diffèrent de l'intégrale I de (295) que par le fait que leur intégrant contient l'une des expressions $(\mu^2\nu^2-\mu^2-\nu^2+1)$,

$(\mu^2\nu^2 + 2\mu\nu + 1)$ ou $(1 + \mu\nu)$ comme facteur supplémentaire. Ces intégrales sont donc obtenues en introduisant le facteur respectif dans chacune des expressions S_m^n de (295). Or, en multipliant l'intégrant de S_m^n par un facteur $\mu^{m'}\nu^{n'}$, on obtient l'intégrale $S_{m+m'}^{n+n'}$.
i
En appliquant cette règle à tous les termes du facteur considéré ,on effectue facilement le passage de l'intégrale I à l'une des intégrales K, L ou M. On obtient ainsi :

$$K = K_0 + K_1\frac{r}{\delta_0} + K_2\frac{r^2}{\delta_0^2}, \quad \text{où}$$

$$\begin{cases} K_0 = S_0^0 + 2S_1^1 + S_2^2 \\ K_1 = a(S_1^0 + 2S_2^1 + S_3^2) + b(S_0^1 + 2S_1^2 + S_2^3) \\ K_2 = a^2(S_2^0 + 2S_3^1 + S_4^2) + 2ab(S_1^1 + 2S_2^2 + S_3^3) \\ \qquad + b^2(S_0^2 + 2S_1^3 + S_2^4). \end{cases} \tag{300}$$

$$L = L_0 + L_1\frac{r}{\delta_0} + L_2\frac{r^2}{\delta_0^2}$$

avec

$$\begin{cases} L_0 = -S_0^0 + S_2^0 + S_0^2 - S_2^2 \\ L_1 = a(-S_1^0 + S_3^0 + S_1^2 - S_3^2) \\ \quad + b(-S_0^1 + S_2^1 + S_0^3 - S_2^3) \\ L_2 = a^2(-S_2^0 + S_4^0 + S_2^2 - S_4^2) + 2ab(-S_1^1 \\ + S_3^1 + S_1^3 - S_3^3) + b^2(-S_0^2 + S_2^2 + S_0^4 - S_2^4) \end{cases} \tag{301}$$

$$M = M_0 + M_1\frac{r}{\delta_0}$$

$$\begin{cases} M_0 = S_0^0 + S_1^1 \\ M_1 = a(S_1^0 + S_2^1) + b(S_0^1 + S_1^2). \end{cases} \tag{302}$$

Les grandeurs (299) s'expriment en fonction de ces quantités moyennant les relations

$$(PH)_\zeta = C'\delta^7\left(K_0 + K_1\frac{r}{\delta_0} + K_2\frac{r^2}{\delta_0^2}\right) \tag{303}$$

$$(PH)_\xi = C'\delta^7\left(L_0 + L_1\frac{r}{\delta_0} + L_2\frac{r^2}{\delta_0^2}\right) \tag{304}$$

$$(PH)'_\zeta = C''\delta^6\left(M_0 + M_1\frac{r}{\delta_0}\right) \tag{305}$$

Ces expressions, ainsi que (297) ne constituent pas encore la forme définitive des développements en r. En effet, nous n'avons pas encore tenu compte de la dépendance par rapport à r des puissances de δ que ces expressions contiennent comme facteurs.

Nous écrivons les développements cherchés sous la forme :

$$\begin{cases} (ph) = (ph)^0 + (ph)^I r + (ph)^{II} r^2 \\ (PH)_\xi = (PH)_\xi^0 + (PH)_\xi^I r + (PH)_\xi^{II} r^2, \text{ etc.} \end{cases} \tag{306}$$

et nous calculons les coefficients des puissances de r en posant dans (297), (303), (304) et (305) : $\delta = \delta_0 + r$ et en groupant les termes appartenant à la même puissance. Les coefficients ainsi obtenus sont présentés dans le tableau VI.

Tableau VI

	0	I	II
(ph)	$C\ \delta_0^5\ I_0$	$C\ \delta_0^4\ (5I_0 - I_1)$	$C\ \delta_0^3\left(10I_0 - 5I_1 + \frac{1}{2}I_2\right)$
$(PH)_\zeta$	$C'\ \delta_0^7\ K_0$	$C'\ \delta_0^6\ (7K_0 - K_1)$	$C'\ \delta_0^5\left(21K_0 - 7K_1 + \frac{1}{2}K_2\right)$
$(PH)_\xi$	$C'\ \delta_0^7\ L_0$	$C'\ \delta_0^6\ (7L_0 - L_1)$	$C'\ \delta_0^5\left(21L_0 - 7L_1 + \frac{1}{2}L_2\right)$
$(PH)'_\zeta$	$C''\ \delta_0^6\ M_0$	$C''\ \delta_0^5\ (6M_0 - M_1)$	

Le calcul effectif de ces coefficients demande la connaissance des grandeurs S_m^n définies par les relations (294). On exprime ces grandeurs en fonction des intégrales :

$$\begin{cases} A_n = \int_1^\infty \mu^n e^{-a\mu}\, d\mu \\ B'_n = \int_{-1}^{+1} \nu^n e^{-b\nu}\, d\nu, \end{cases} \tag{307}$$

bien connues dans la théorie de la liaison chimique et dont la valeur est donnée par [69].

$$\begin{cases} A_n(a) = \dfrac{n!\, e^{-a}}{a^{n+1}} \displaystyle\sum_{k=0}^{n} \frac{a^k}{k!} \\ B'_n(b) = (-1)^{n+1} A_n(-b) - A_n(b). \end{cases} \tag{308}$$

Avec (307), la première des expressions (294) s'écrit sous la forme

$$S_0^0 = A_3 B'_0 + A_2 B'_1 + A_4 B'_1 + A_3 B'_2 - A_1 B'_2 - A_0 B'_3 - A_2 B'_3 - A_1 B'_4. \tag{309}$$

Quant à la seconde, elle est obtenue en augmentant dans (309) tous les indices des grandeurs A de la quantité m et tous ceux des grandeurs B de la quantité n, comme cela résulte de la définition même de ces grandeurs. Il vient alors

$$S_m^n = A_{m+3} B'_n + A_{m+2} B'_{n+1} + A_{m+4} B'_{n+1} + A_{m+3} B'_{n+2} - A_{m+1} B'_{n+2} - A_m B'_{n+3} - A_{m+2} B'_{n+3} - A_{m+1} B'_{n+4} . \tag{310}$$

En examinant la seconde des expressions (308), on constate que le signe de B'_n vérifie pour toutes les valeurs de b les relations suivantes :

$$\begin{cases} B'_n > 0 & \text{pour } n \text{ pair} \\ B'_n < 0 & \text{pour } n \text{ impair.} \end{cases} \tag{311}$$

Il est alors préférable en vue du calcul numérique, de considérer les grandeurs

$$B_n = |B'_n| \tag{312}$$

à la place des B'_n et d'opérer ainsi avec des quantités exclusivement positives. (Les A_n sont toujours positifs).

En introduisant dans (310) les quantités (312) et en tenant compte des relations (311), on obtient pour les S_m^n les valeurs du tableau VII.

Tableau VII

$$\begin{aligned}
S_0^0 &= A_3 B_0 - A_2 B_1 - A_4 B_1 + A_3 B_2 - A_1 B_2 + A_0 B_3 + A_2 B_3 - A_1 B_4 \\
S_0^1 &= -A_3 B_1 + A_2 B_2 + A_4 B_2 - A_3 B_3 + A_1 B_3 - A_0 B_4 - A_2 B_4 + A_1 B_5 \\
S_0^2 &= A_3 B_2 - A_2 B_3 - A_4 B_3 + A_3 B_4 - A_1 B_4 + A_0 B_5 + A_2 B_5 - A_1 B_6 \\
S_0^3 &= -A_3 B_3 + A_2 B_4 + A_4 B_4 - A_3 B_5 + A_1 B_5 - A_0 B_6 - A_2 B_6 + A_1 B_7 \\
S_0^4 &= A_3 B_4 - A_2 B_5 - A_4 B_5 + A_3 B_6 - A_1 B_6 + A_0 B_7 + A_2 B_7 - A_1 B_8 \\
S_1^0 &= A_4 B_0 - A_3 B_1 - A_5 B_1 + A_4 B_2 - A_2 B_2 + A_1 B_3 + A_3 B_3 - A_2 B_4 \\
S_1^1 &= -A_4 B_1 + A_3 B_2 + A_5 B_2 - A_4 B_3 + A_2 B_3 - A_1 B_4 - A_3 B_4 + A_2 B_5 \\
S_1^2 &= A_4 B_2 - A_3 B_3 - A_5 B_3 + A_4 B_4 - A_2 B_4 + A_1 B_5 + A_3 B_5 - A_2 B_6 \\
S_1^3 &= -A_4 B_3 + A_3 B_4 + A_5 B_4 - A_4 B_5 + A_2 B_5 - A_1 B_6 - A_3 B_6 + A_2 B_7 \\
S_2^0 &= A_5 B_0 - A_4 B_1 - A_6 B_1 + A_5 B_2 - A_3 B_2 + A_2 B_3 + A_4 B_3 - A_3 B_4 \\
S_2^1 &= -A_5 B_1 + A_4 B_2 + A_6 B_2 - A_5 B_3 + A_3 B_3 - A_2 B_4 - A_4 B_4 + A_3 B_5 \\
S_2^2 &= A_5 B_2 - A_4 B_3 - A_6 B_3 + A_5 B_4 - A_3 B_4 + A_2 B_5 + A_4 B_5 - A_3 B_6 \\
S_2^3 &= -A_5 B_3 + A_4 B_4 + A_6 B_4 - A_5 B_5 + A_3 B_5 - A_2 B_6 - A_4 B_6 + A_3 B_7 \\
S_2^4 &= A_5 B_4 - A_4 B_5 - A_6 B_5 + A_5 B_6 - A_3 B_6 + A_2 B_7 + A_4 B_7 - A_3 B_8 \\
S_3^0 &= A_6 B_0 - A_5 B_1 - A_7 B_1 + A_6 B_2 - A_4 B_2 + A_3 B_3 + A_5 B_3 - A_4 B_4 \\
S_3^1 &= -A_6 B_1 + A_5 B_2 + A_7 B_2 - A_6 B_3 + A_4 B_3 - A_3 B_4 - A_5 B_4 + A_4 B_5 \\
S_3^2 &= A_6 B_2 - A_5 B_3 - A_7 B_3 + A_6 B_4 - A_4 B_4 + A_3 B_5 + A_5 B_5 - A_4 B_6 \\
S_3^3 &= -A_6 B_3 + A_5 B_4 + A_7 B_4 - A_6 B_5 + A_4 B_5 - A_3 B_6 - A_5 B_6 + A_4 B_7 \\
S_4^0 &= A_7 B_0 - A_6 B_1 - A_8 B_1 + A_7 B_2 - A_5 B_2 + A_4 B_3 + A_6 B_3 - A_5 B_4 \\
S_4^2 &= A_7 B_2 - A_6 B_3 - A_8 B_3 + A_7 B_4 - A_5 B_4 + A_4 B_5 + A_6 B_5 - A_5 B_6
\end{aligned}$$

Connaissant les quantités S_m^n, nous pouvons maintenant déterminer les coefficients du développement en r de toutes les grandeurs intervenant dans (282a-e). La suite du calcul qui nous conduira aux coefficients α', β', ..., etc., sera effectuée numériquement selon le schéma suivant.

Prenant comme exemple l'élément de matrice $\langle \xi^2 \rangle$, nous écrivons les relations (282a) et (282e) sous la forme :

$$N^2 \langle \xi^2 \rangle = A + Br + Cr^2 \tag{313a}$$

$$N^2 = a + br + cr^2 . \tag{313b}$$

où A, B, C et a, b, c sont obtenues directement à partir des relations (286), (288) et (306). Après substitution de (313b) dans (313a), nous pouvons écrire

$$\langle \xi^2 \rangle = \frac{A}{a} + \frac{B - A\frac{b}{a}}{a} r + \frac{C - B\frac{b}{a} - A\left(\frac{c}{a} - \frac{b^2}{a^2}\right)}{a} r^2 . \tag{314}$$

Les coefficients de ce développement représentent selon (264) les quantités α', β' et γ' cherchées. Un procédé identique appliqué aux équations (282b), etc., nous fournit les valeurs des autres quantités inconnues.

D. — Moment dipolaire, polarisabilité et champ quadrupolaire

A ce stade du calcul, nous possédons toutes les données nécessaires pour pouvoir déterminer la constante d'ionicité λ qui figure dans la fonction d'onde (280). Il suffit pour cela d'ajuster le moment dipolaire dû aux deux électrons de liaison et calculé avec cette fonction d'onde, sur le moment dipolaire expérimental de la molécule. En adoptant ce procédé classique, nous négligeons un terme provenant des couches internes de la molécule, terme dont l'importance est malheureusement très difficile à évaluer.

Avec les notations du paragraphe précédent, le moment dipolaire μ associé aux deux électrons de liaison est donné par la relation :

$$\mu = e\,a_0\,(\delta - 2\,\langle\zeta\rangle)\,. \tag{315}$$

Selon (282*c*) et (282*e*), nous pouvons écrire

$$\langle\zeta\rangle = \frac{g_0 + g_1\,\lambda}{f_0 + f_1\,\lambda + \lambda^2} \tag{316}$$

en remarquant que, selon (286), $P'_\zeta = 0$. Les coefficients g_0, g_1, f_0 et f_1 font intervenir les grandeurs H'_ζ, etc., calculées précédemment. En portant (316) dans (315), nous obtenons pour λ l'équation quadratique :

$$\lambda^2 + \lambda\left[f_1 + \frac{2\,g_1}{\dfrac{\mu}{a_0\,e} - \delta}\right] + f_0 + \frac{2\,g_0}{\dfrac{\mu}{a_0\,e} - \delta} = 0\,. \tag{317}$$

Nous substituons pour μ la valeur expérimentale du moment dipolaire et la solution positive de cette équation nous donne alors la valeur de λ cherchée.

Avant de retourner aux déplacements de fréquence, nous considérons deux autres applications du calcul développé dans le paragraphe précédent : la polarisabilité et le champ quadrupolaire. En effet, ces deux grandeurs dépendent des mêmes éléments de matrice que l'énergie de dispersion et peuvent donc être traitées parallèlement à celle-ci. La comparaison entre les polarisabilités calculée et observée constitue d'ailleurs une épreuve pour les valeurs numériques de nos éléments de matrice.

Nous discutons la *polarisabilité* par la méthode de variation déjà employée dans le cas de l'énergie de dispersion.

Le potentiel d'interaction instantané entre le champ électrique, dirigé suivant l'axe z, et les électrons de la molécule est donné par la relation

$$V = F\,e\sum_i z_i\,. \tag{318}$$

Nous introduisons ce potentiel dans l'expression générale (256) de l'énergie d'interaction dans laquelle nous faisons par ailleurs la substitution

$$v = \sum_i \lambda_i\,z_i\,. \tag{319}$$

En limitant la sommation sur i *aux électrons* 1 *et* 2 *de la liaison, électrons supposés être équivalents,* nous pouvons écrire :

$$\langle V\rangle = 2Fe\,\langle z\rangle \tag{320*a*}$$

$$\langle v\rangle = (\lambda_1 + \lambda_2)\,\langle z\rangle \tag{320*b*}$$

$$\langle vV\rangle = Fe(\lambda_1 + \lambda_2)\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle], \tag{320*c*}$$

d'où

$$\frac{\partial v}{\partial z_1} = \lambda_1\,. \tag{320*d*}$$

L'expression (256) prend ainsi la forme :

$$E = \frac{2Fe\,\langle z\rangle + 2Fe\,(\lambda_1 + \lambda_2)\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle] + \dfrac{\hbar^2}{2M}(\lambda_1^2 + \lambda_2^2)}{1 + 2(\lambda_1 + \lambda_2)\,\langle z\rangle} \tag{321}$$

Suivant le principe de variation, nous annulons les dérivées de cette expression par rapport à λ_1 et λ_2; les équations qui en résultent nous permettent alors de déterminer ces paramètres. Il vient ainsi

$$\lambda_1 = \lambda_2 = \lambda', \tag{322}$$

où λ' est donné par l'expression suivante, obtenue en négligeant les termes quadratiques en F :

$$\lambda' = -\,F\,\frac{eM}{\hbar^2}\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle - 2(\langle z\rangle)^2]. \tag{323}$$

En introduisant cette relation dans (321) et en ne considérant que les termes quadratiques en F (car ce sont ces termes qui définissent la polarisabilité), nous pouvons écrire

$$E = -\frac{F^2}{2}\cdot\frac{8\,e^2M}{\hbar^2}\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle - 2(\langle z\rangle)^2]^2. \tag{324}$$

Si nous exprimons les éléments de matrice en unités atomiques, cette équation prend la forme

$$E = -\frac{F^2}{2}\,8\,a_0^3\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle - 2(\langle z\rangle)^2]^2. \tag{325}$$

La polarisabilité $\tilde{\alpha}$ de la molécule résulte immédiatement de cette équation. En effet, en comparant (325) à la relation bien connue

$$E = -\frac{F^2}{2}\,\tilde{\alpha} \tag{326}$$

nous trouvons :

$$\tilde{\alpha} = 8\,a_0^3\,[\langle z^2\rangle + \langle z_1\,z_2\rangle - 2(\langle z\rangle)^2]^2. \tag{327}$$

La valeur de $\tilde{\alpha}$ que donne cette relation dépend de l'orientation de l'axe internucléaire de la molécule par rapport à l'axe intermoléculaire. Nous considérons alors les deux valeurs particulières $\tilde{\alpha}_\parallel$ et $\tilde{\alpha}_\perp$ dont

la première correspond au cas où les deux axes sont alignés, la seconde au cas où ils sont perpendiculaires (fig. 28).

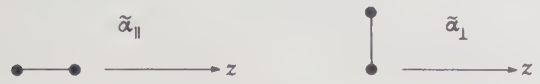

Fig. 28

Avec les coordonnées des paragraphes précédents, cela revient à poser dans le premier cas : $z = \zeta$ et dans le second cas : $z = \xi$.

Selon (4.13) nous avons alors

$$\tilde{\alpha}_{\parallel} = 8\,a_0^3\,[\langle\zeta^2\rangle + \langle\zeta_1\,\zeta_2\rangle - 2\,(\langle\zeta\rangle)^2]^2 \qquad (328)$$

et, en remarquant que $\langle\xi\rangle = \langle\xi_1\,\xi_2\rangle = 0$,

$$\tilde{\alpha}_{\perp} = 8\,a_0^3\,[\langle\xi^2\rangle]^2. \qquad (329)$$

Pour la valeur d'équilibre de la distance internucléaire, nous pouvons exprimer $\tilde{\alpha}_{\parallel}$ et $\tilde{\alpha}_{\perp}$ en fonction des grandeurs définies par (264) et (281) en écrivant :

$$\begin{cases} \tilde{\alpha}_{\parallel} = 8\,a_0^3\,(\alpha'' + s - 2p^2)^2 \\ \tilde{\alpha}_{\perp} = 8\,a_0^3\,\alpha'^2\,. \end{cases} \qquad (330)$$

Nous calculons les dérivées de ces expressions par rapport à r en remarquant que, selon (264) et (281), nous pouvons écrire :

$$\frac{\partial\alpha'}{\partial r} = \frac{1}{a_0}\,\beta',\quad \frac{\partial\alpha''}{\partial r} = \frac{1}{a_0}\,\beta'',\quad \frac{\partial p}{\partial r} = \frac{1}{a_0}\,q$$

et $\dfrac{\partial s}{\partial r} = \dfrac{1}{a_0}\,t$. Il vient ainsi :

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\tilde{\alpha}_{\parallel}}{\partial r} = 16\,a_0^2\,(\alpha'' + s - 2p^2)\,(\beta'' + t - 4pq) \\ \dfrac{\partial\tilde{\alpha}_{\perp}}{\partial r} = 16\,a_0^2\,\alpha'\beta'\,. \end{cases} \qquad (331)$$

La polarisabilité moyenne, que nous comparerons aux données expérimentales, est obtenue en utilisant la formule bien connue [70] :

$$\bar{\tilde{\alpha}} = \frac{2\,\tilde{\alpha}_{\perp} + \tilde{\alpha}_{\parallel}}{3}. \qquad (332)$$

En ce qui concerne la valeur expérimentale de la dérivée de la polarisabilité, nous considérons simplement la dérivée de (332) en posant :

$$\left(\overline{\frac{\partial\tilde{\alpha}}{\partial r}}\right) = \frac{1}{3}\left(2\,\frac{\partial\tilde{\alpha}_{\perp}}{\partial r} + \frac{\partial\tilde{\alpha}_{\parallel}}{\partial r}\right), \qquad (333)$$

ce qui nous semble être une approximation suffisante étant donné l'incertitude des données expérimentales dont nous disposons actuellement.

Le *champ quadrupolaire*, seconde application de nos éléments de matrice [71], est obtenu en considérant le troisième terme du développement bien connu [65] du potentiel provoqué par une distribution de charges en un point suffisamment éloigné. Soit comme précédemment ξ_i, η_i, ζ_i les coordonnées des électrons de la molécule dans un système d'axes lié à celle-ci, et R, Θ et Φ des coordonnées repérant un point de l'espace par rapport à ce système (fig. 29) : le terme quadrupolaire φ du potentiel instantané est alors donné par l'expression :

$$\varphi = \frac{1}{R^3}\left[\frac{1}{2}\,(3\sin^2\theta - 1)\,(\sum_i e\,\xi_i^2) + \frac{1}{2}\,(3\cos^2\theta - 1)\,(\sum_i e\,\zeta_i^2 - e\,\delta^2) - \frac{1}{2}\sum_i e\,\eta_i^2\right], \qquad (334)$$

(En raison de la symétrie de révolution de la molécule nous pouvons poser $\Phi = 0$).

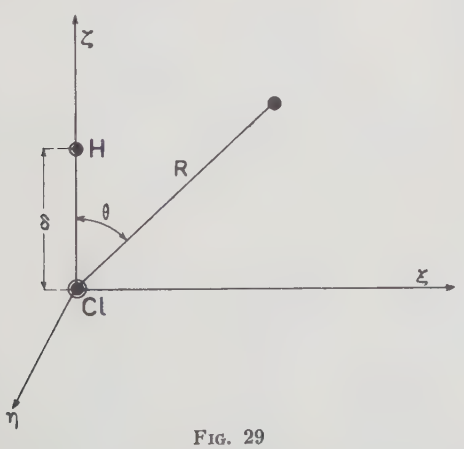

Fig. 29

Les sommations portent sur tous les électrons de la molécule. On représentera alors la fonction d'onde électronique par un produit $\Psi_c \cdot \Psi_v$, Ψ_c étant la fonction d'onde du cœur, supposé non perturbé par H^+ et Ψ_v la fonction d'onde des deux électrons de liaison.

La valeur moyenne Φ de φ ne dépend plus, sous ces hypothèses que des éléments de matrice des carrés des coordonnées des deux électrons de valence et nous pouvons écrire :

$$\Phi\,(R, \Theta) = \frac{e\,a_0^2}{R^3}\left(\langle\xi^2\rangle - \langle\zeta^2\rangle + \frac{\delta^2}{2}\right)(1 - 3\cos^2\Theta) \qquad (335)$$

En comparant cette expression avec la forme générale suivante du potentiel quadrupolaire [3] :

$$\Phi = \frac{Q}{R^3}\,\frac{1}{2}\,(1 - 3\cos^2\Theta)$$

on obtient la valeur scalaire Q du moment quadrupolaire qui est ainsi donnée par la relation :

$$Q = 2\,e\,a_0^2\left(\langle\xi^2\rangle - \langle\zeta^2\rangle + \frac{\delta^2}{2}\right) \qquad (336)$$

Le champ $\mathcal{F}_Q$ dérivé du potentiel (335) possède les composantes radiale et tangentielle suivantes :

$$\begin{cases} \mathcal{F}_Q\,(\text{rad}) = \dfrac{\partial \Phi}{\partial R} = -\dfrac{3}{2}\dfrac{Q}{R^4}\,(1 - 3\cos^2\Theta) \\ \mathcal{F}_Q(\text{tang}) = \dfrac{1}{R}\dfrac{\partial \Phi}{\partial \Theta} = 3\dfrac{Q}{R^4}\,\sin\Theta\cos\Theta\,. \end{cases} \tag{337}$$

Pour la distance d'équilibre de la molécule, le moment quadrupolaire et sa dérivée peuvent être exprimés en fonction des coefficient $\alpha'\,\beta'$,.. etc. définis par (264) et calculés précédemment. On obtient ainsi les relations suivantes :

$$\begin{cases} Q_0 = 2ea_0^2\,(\alpha' - \alpha'' + \delta_0^2/2) \\ \left(\dfrac{\partial Q}{\partial r}\right)_0 = 2ea_0\,(\beta' - \beta'' + \delta_0)\,. \end{cases} \tag{338}$$

Notons pour terminer que ces grandeurs, pour lesquelles on ne possède pas de données expérimentales directes, interviennent par exemple dans la théorie des effets d'intensité dans les bandes infrarouges des gaz comprimés [42], [48].

E. — Données numériques

Nous présentons d'abord les valeurs obtenues pour les constantes α', α'', β', β'', γ', γ'', p, q, s et t, caractéristiques de la seule molécule active. Nous avons calculé ces constantes pour les deux corps HCl et HF qui présentent actuellement le plus d'intérêt.

En effet, pour ces deux corps, des mesures du déplacement $\Delta\nu$ associé à la branche Q induite par des gaz perturbateurs de structure simple ont été effectuées au Laboratoire des Hautes Pressions de Bellevue par Vodar, Oksengorn et Vu-Haï et ces mesures se prêtent particulièrement bien à une discussion théorique quantitative. Les études expérimentales nombreuses et très détaillées portant sur le déplacement de fréquence dans les solutions liquides et avec des solvants possèdant souvent une structure complexe, dépassent le cadre de cette théorie simple et réclament une théorie faisant intervenir des actions plus spécifiques entre les molécules actives et le milieu environnant.

Pour HCl et HF les constantes des orbitales de Slater possèdent les valeurs suivantes [69] :

$$\begin{cases} \text{HCl} \\ \quad Z = 17 \\ \quad S = 10{,}90 \\ \quad n^* = 3 \\ \quad \text{d'où, selon (285) : } \boldsymbol{a} = 2{,}033\,. \end{cases}$$

$$\begin{cases} \text{HF} \\ \quad Z = 9 \\ \quad S = 3{,}80 \\ \quad n^* = 2 \\ \quad \text{d'où, selon (285) : } \boldsymbol{a} = 2{,}600\,. \end{cases}$$

Pour la distance internucléaire d'équilibre, nous avons pris les valeurs :

HCl : $\delta_0 = 2{,}420$,

HF : $\delta_0 = 1{,}739$.

Les résultats du calcul des intégrales à un centre (286), qui est immédiat, seront portés directement dans le tableau final. En ce qui concerne les intégrales à deux centres (284) nous donnons à titre de contrôle les résultats des calculs intermédiaires. En calculant a et b selon (290), nous obtenons les valeurs:

HCl : $a = 3{,}670$, $b = 1{,}250$;

HF : $a = 3{,}130$, $b = 1{,}391$.

Pour ces valeurs les intégales $A_n(a)$ et $B_n(b)$, définies selon (307) et (312), sont données par les tableaux VIII et IX.

Tableau VIII. - HCl

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8
A_n	0,006 942	0,008 834 5	0,011 757	0,016 554	0,024 986	0,040 984	0,073 948	0,147 992	0,329 549
B_n	2,563 26	0,971 2	1,009 5	0,599 0	0,646 9	0,434 4	0,478 7	0,341 1	0,380 7

Tableau IX. - HF

n	0	1	2	3	4	5	6	7	8
A_n	0,014 0	0,018 4	0,025 7	0,038 6	0,713	0,115 0	0,234 5	0,538	1,390
B_n	2,710	1,120	1,100	0,695	0,713	0,505 5	0,531	0,398	0,423 5

Avec ces valeurs, nous pouvons calculer les grandeurs S_m^n reliées aux A_n et B_n par les équations du tableau VII. Les valeurs obtenues sont inscrites dans les deux tableaux X et XI.

Tableau X. – HCl

Valeurs des S_m^n

n \ m	0	1	2	3	4
0	0,020 025	0,029 119	0,044 927	0,073 739	0,128 227
1	0,008 130	0,014 575	0,028 858	0,063 254	
2	0,003 590	0,004 715	0,005 952	0,006 162	0,000 284
3	0,004 560	0,008 365	0,016 897	0,037 665	
4	0,001 458		0,001 462		

Tableau XI. – HF

Valeurs des S_m^n

n \ m	0	1	2	3	4
0	0,041 62	0,062 16	0,096 49	0,154 07	
1	0,021 62	0,044 28	0,101 74	0,259 16	
2	0,005 31	0,004 85	—0,001 50	—0,029 79	—0,146 15
3	0,012 66	0,026 48	0,061 89	0,159 7	
4	0,001 267		—0,008 90		

En portant ces valeurs dans les équations (296), (300), (301) et (302), nous obtenons les coefficients du développement en r des intégrales I, K, L et M. Ces coefficients sont présentés dans les tableaux XII et XIII, où la première colonne donne les grandeurs portant l'indice 0 (I_0, K_0, ... etc.), la seconde celles portant l'indice 1 etc...

Tableau XII. – HCl

	0	1	2
H_ξ	1	0	0
P_ξ	0,677 24	0	0
H_ζ	6,854 75	4,839	1
P_ζ	2,031 72	0	0
H'_ζ	2,420 $(=\delta_0)$	1	0
(ph)	0,454 4	— 0,158 5	— 0,049 16
$(PH)_\xi$	0,374 3	— 0,076 5	— 0,054 8
$(PH)_\zeta$	1,831	0,020 85	— 0,370 0
$(PH)'_\zeta$	0,949 82	— 0,240 85	

Tableau XIII. – HF

	0	1	2
H_ξ	1	0	0
P_ξ	0,828 4	0	0
H_ζ	4,024 57	3,478	1
P_ζ	1,243	0	0
H'_ζ	1,739 $(=\delta_0)$	1	0
(ph)	0,428	— 0,098 0	— 0,123 6
$(PH)_\xi$	0,480	— 0,033 0	— 0,161 3
$(PH)_\zeta$	1,001	0,146 6	— 0,397
$(PH)'_\zeta$	0,768 6		

Tableau XIV. – HCl

	0	1	2
I	0,020 025	0,117 03	0,744 43
K	0,055 127	0,384 37	2,935 39
L	0,022 54	0,168 93	1,379 69
M	0,034 60	0,228 83	

Tableau XV. – HF

	0	1	2
I	0,041 62	0,224 66	1,341 53
K	0,128 68	0,867 99	6,438 8
L	0,061 68	0,439 13	3,431 86
M	0,085 9		

En introduisant ces valeurs dans les équations (286) et (288) et dans celles du tableau VI, nous obtenons les coefficients du développement par rapport à r des intégrales à un et deux centres. Les tableaux XIV et XV donnent ces coefficients.

Nous pouvons maintenant déterminer la constante d'ionicité λ. En explicitant l'équation (316), nous trouvons :

$$\text{HCl} : \; g_0 = 3{,}282\,9 ; \; g_1 = 1{,}899\,6 ; \; f_0 = 2{,}413\,0 ; \; f_1 = 1{,}817\,6$$
$$\text{HF} : \; g_0 = 2{,}397 \; ; \; g_1 = 1{,}537\,2 ; \; f_0 = 2{,}366\,4 ; \; f_1 = 1{,}712$$

Tableau XVI

Coefficients du développement des éléments de matrice $\langle \xi^2 \rangle$ *... etc., par rapport à* r

HCl			HF		
$\alpha' = 0{,}775\,0$	$\beta' = 0{,}030\,4$	$\gamma' = -0{,}005\,3$	$\alpha' = 0{,}899\,9$	$\beta' = 0{,}026\,62$	$\gamma' = -0{,}019\,9$
$\alpha'' = 3{,}459\,4$	$\beta'' = 1{,}299\,6$	$\gamma'' = 0{,}295\,3$	$\alpha'' = 1{,}682\,5$	$\beta'' = 0{,}435\,4$	$\gamma'' = 0{,}043\,42$
$p = 0{,}983\,7$	$q = 0{,}175\,4$				
$s = 0{,}311\,9$	$t = -0{,}103\,7$				

En prenant pour le moment dipolaire les valeurs :

$$\mu = 1{,}15\ \text{D} \quad (\text{HCl})$$
$$\mu = 1{,}91\ \text{D} \quad (\text{HF}),$$

l'équation quadratique (317) admet la solution :

$$\lambda = 1{,}02, \quad \text{pour HCl}$$
$$\lambda = 2{,}43, \quad \text{pour HF}.$$

Suivant le schéma indiqué à la fin du paragraphe C, nous calculons alors les grandeurs α', β', ... etc., et nous obtenons les valeurs du tableau XVI.

Moyennant ces données, nous calculons d'abord la polarisabilité et sa dérivée pour la *molécule* HCl.

En appliquant les formules (330) et (331), nous trouvons :

$$\tilde{\alpha}'_{\parallel} = 4{,}00 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3, \qquad \tilde{\alpha}_{\perp} = 0{,}712 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3,$$
$$\frac{\partial \tilde{\alpha}_{\parallel}}{\partial r} = 4{,}16 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2, \qquad \frac{\partial \tilde{\alpha}_{\perp}}{\partial r} = 0{,}106 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2$$

d'où les valeurs moyennes :

$$\overline{\tilde{\alpha}} = 1{,}8 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3, \qquad \overline{\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial r}} = 1{,}46 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2$$

Ces valeurs sont compatibles avec les valeurs expérimentales :

$$\tilde{\alpha} = 2{,}6 \cdot 10^{-24}\ \text{cm}^3\ [3],$$
$$\frac{\partial \tilde{\alpha}}{\partial r} = \begin{cases} 1{,}0 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2\ [72]\ (\text{x}) \\ 1{,}23 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2\ [73]\ (\text{xx}) \end{cases}$$

(x) valeur obtenue par des mesures d'intensité Raman et Rayleigh.

(xx) valeur obtenue à partir de la différence des indices de réfraction des composantes isotopiques.

Nous calculons alors le moment quadrupolaire et sa dérivée pour les molécules HCl et HF. Le tableau XVII donne les résultats obtenus

Tableau XVII

	HCl	HF	
Q_0	$0{,}65 \cdot 10^{-26}$	$1{,}96 \cdot 10^{-26}$	
$\left(\frac{\partial Q}{\partial r}\right)_0$	$5{,}8 \cdot 10^{-18}$	$6{,}75 \cdot 10^{-18}$	(unités c.g.s.)

Nous donnons ces valeurs à titre indicatif, leur limite de confiance ne pouvant pas être établie actuellement.

(Notons cependant que la grandeur $\frac{\partial Q}{\partial r}$ intervient dans les expressions qui ont été proposées pour le calcul des intensités induites, d'une part de la bande fondamentale elle-même [42], [48], d'autre part de la bande dite « de combinaison » [48]. Mais il semble qu'à leur état actuel ces expressions ne décrivent pas de façon suffisamment quantitative les intensités observées et elles ne constituent donc pas encore un moyen permettant de déterminer la valeur de la grandeur $\frac{\partial Q}{\partial r}$).

Revenant au problème de l'interprétation du déplacement de la fréquence de vibration, nous récrivons la formule (278) pour le cas d'une molécule du type X — H, en posant $\mathfrak{N}_1 = 2$ conformément aux hypothèses du paragraphe C :

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = -\frac{e^2}{2\pi m \nu^2} \frac{n\alpha}{R_0^3} (4g + \gamma f). \qquad (339)$$

Par ailleurs nous nous limitons au cas où les atomes perturbateurs sont ceux d'un gaz rare. C'est en effet dans ce cas que s'applique notre formule (278) avec le plus de rigueur et que nous pouvons donc

espérer trouver un accord quantitatif avec les résultats expérimentaux. Ces derniers portent actuellement sur les mélanges avec A, Kr et Xe comme gaz perturbateurs et nos calculs seront donc effectués pour ces trois corps. En posant $\mathcal{N}_2 = 8$, nombre d'électrons de la couche extérieure des atomes de gaz rare, nous calculons la quantité σ définie par (270). Les valeurs obtenues, ainsi que celles de la polarisabilité des trois atomes, sont portées dans le tableau XVIII.

Tableau XVIII

	A	Kr	Xe
α	1,63 cm^3	2,48 cm^3	4,00 cm^3
σ	0,344 0	0,523 5	0,844 4

Ensuite nous calculons les constantes A, B et C qui ne font intervenir que la molécule active. Nous avons les résultats dans le tableau XIX.

Tableau XIX

	HCl	HF
A	0,910 7	2,633
B	0,381 2	0,463 6
C	0,298 2	— 0,295 2

Les constantes P, E et D^2 qui, elles, dépendent des deux partenaires sont alors données par le tableau XX.

Tableau XX

	HCl	HF		
	A	A	Kr	Xe
P	0,218 3	0,748 8	0,924 5	1,174 0
E	1,783 9	5,625 2	6,328	7,326
D^2	1,347 3	4,127 6	4,479	4,978

Les intégrales I'_n et I''_n de (275) sont explicitement données par les expressions suivantes :

$$I'_0 = [D^3(D^2+1)]^{-1}\,[D + (D^2+1)\,\text{arc tg}\,D^{-1}]$$

$$I'_2 = [D(D^2+1)]^{-1}\,[-D + (D^2+1)\,\text{arc tg}\,D^{-1}]$$

$$I'_4 = (D^2+1)^{-1}\,[3D^2 + 2 - 3D(D^2+1)\,\text{arc tg}\,D^{-1}]$$

$$I'_6 = (D^2+1)^{-1}\left[\frac{2}{3}(D^2+1) - 4D^2(D^2+1) - D^4 + 5D^3(D^2+1)\,\text{arc tg}\,D^{-1}\right]$$

.....

$$I''_0 = [2D^5(D^2+1)^2]^{-1}\left[D^3 + \frac{3}{2}D(D^2+1) + \frac{3}{2}(D^2+1)^2\,\text{arc tg}\,D^{-1}\right]$$

$$I''_2 = [2D^3(D^2+1)^2]^{-1}\left[-D^3 + \frac{1}{2}D(D^2+1) + \frac{1}{2}(D^2+1)^2\,\text{arc tg}\,D^{-1}\right]$$

$$I''_4 = [2D\ (D^2+1)^2]^{-1}\left[-D\ -\frac{3}{2}D(D^2+1) + \frac{3}{2}(D^2+1)^2\,\text{arc tg}\,D^{-1}\right]$$

Après avoir calculé les valeurs de ces intégrales, nous pouvons maintenant déterminer les grandeurs f et g qui figurent dans la formule du déplacement de fréquence. Nous obtenons :

Tableau XXI

	HCl		HF	
	f	g	f	g
A	0,450	0,040 8	0,154 4	0,002 25
Kr			0,148 0	0,002 69
Xe			0,140 0	0,003 19

Pour la constante d'anharmonicité nous avons pris les valeurs $\gamma = 3{,}54 \cdot 10^8$ cm^{-1} dans le cas de HCl et $\gamma = 4{,}54 \cdot 10^8$ cm^{-1} dans celui de HF. La dernière grandeur qu'il nous reste à déterminer est la somme R_0 des rayons des deux partenaires.

En utilisant les rayons de Lennard-Jones, nous avons obtenu les valeurs inscrites dans le tableau XXII qui montre par ailleurs les différents facteurs intervenant dans le calcul de $\frac{\Delta\nu}{\nu}$ selon la formule (339), ainsi que les résultats finaux.

Ces résultats sont établis pour l'unité de densité relative du gaz perturbateur. Le déplacement $\Delta\nu$ est donc mesuré en cm$^{-1}\cdot$am^{-1}.

Avant de comparer les valeurs calculées aux valeurs expérimentales, nous évaluerons l'effet d'induction d'après la formule K.B.M. (240). Dans le cas des mélanges gazeux aux basses et moyennes densités cette formule peut s'écrire sous la forme

$$\frac{\Delta\nu}{\nu} = \frac{e'}{3\pi\nu^2 m}\frac{n\alpha}{R_0^3}(e' + \gamma\mu)\,. \qquad (340)$$

TABLEAU XXII

Déplacement relatif et différents facteurs intervenant dans le calcul de celui-ci d'après la formule (339)

		R_0 [Å]	$\frac{n\alpha}{R_0^3}\cdot 10^{-19}$	$4g+\gamma f$	ν [cm^{-1}]	$\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^6$
HCl — A		3,3	0,117	1,756	2 884	6,2
HF	A	2,8	0,200	0,710	3 960	2,4
	Kr	2,9	0,273	0,683	»	3,1
	Xe	3,1	0,361	0,648	»	3,8

En utilisant les données du tableau précédent, nous calculons la valeur de l'expression (340) en posant :

$$\left.\begin{aligned}\mu &= 1{,}1\cdot 10^{-18}\\ e' &= \frac{\partial\mu}{\partial r} = 0{,}847\cdot 10^{-10}\end{aligned}\right\}\ \text{HCl};$$

$$\left.\begin{aligned}\mu &= 1{,}91\cdot 10^{-18}\\ e' &= 1{,}6\cdot 10^{-10}\end{aligned}\right\}\ \text{HF}\quad \text{(u.c.g.s.)}$$

(μ = moment dipolaire de la molécule).

Le tableau XXIII contient les déplacements dûs à l'énergie de dispersion (formule (339)), ceux dûs à l'effet d'induction, (formule (340)), ainsi que la somme des deux valeurs. En plus, ce tableau contient les valeurs expérimentales du déplacement. (Ces dernières représentent les pentes des courbes donnant les déplacements observés en fonction de la densité relative du gaz perturbateur. Ces courbes étant sensiblement linéaires jusqu'à des densités assez élevées [44], il est possible de donner une définition valable du déplacement unitaire expérimental.)

TABLEAU XXIII

$\frac{\Delta\nu}{\nu}\cdot 10^6 =$		disp.	ind.	disp. + ind.	exp.
HCl — A		6,2	0,4	6,6	6,6 [42]
HF	A	2,4	1,6	4,0	4,5 [44]
	Kr	3,1	2,1	5,2	6,7 [44]
	Xe	3,8	2,8	6,6	8,4 [44]

Le tableau XXIII montre que dans le cas de ClH l'effet d'induction est négligeable par rapport à l'effet de l'énergie de dispersion. Pour FH, l'effet d'induction est plus important du fait de la forte polarité de cette molécule, mais il reste néanmoins nettement inférieur à l'effet des forces de dispersion. En comparant la somme des deux effets aux déplacements expérimentaux, on constate que l'accord est satisfaisant.

Conclusion

Nous pouvons ainsi conclure que l'énergie de dispersion joue un rôle important dans le mécanisme du déplacement de la fréquence de vibration dans les gaz comprimés; dans certains cas (HCl elle explique à elle seule quantitativement les déplacements observés; dans le cas des molécules très polaires (HF) on doit tenir compte de l'effet d'induction qui cependant ne dépasse pas celui des forces de dispersion.

Notons pour terminer que dans le présent calcul, qui est essentiellement celui de l'effet d'interaction dans un couple, nous passons de cet effet à l'effet observable dans un gaz, en prenant la moyenne sur toutes les positions et orientations relatives de ce couple avec une *distribution uniforme*. Ce procédé simple mais apparamment valable dans le cas des déplacements de fréquence en fonction de la pression, n'a pas donné entière satisfaction dans d'autres domaines comme celui du calcul des intensités induites, où il conduit parfois à des valeurs d'intensité beaucoup trop faibles par rapport aux valeurs observées [48]. On a essayé d'expliquer cet écart en admettant l'existence de couples molécule-perturbateur à distance et orientation fixe dont la durée de vie évoluerait avec la pression et la température [42]. Mais il est certain que le problème des perturbations du spectre de vibration-rotation dans les mélanges sous pression est complexe et que d'autres études sont nécessaires afin d'arriver à une théorie qui explique à la fois tous les aspects (structure, déplacements de fréquences, intensités induites) que présentent des perturbations.

BIBLIOGRAPHIE

[1] VODAR B. — Spectra of compressed gases and molecular interactions, *Proc. r. Soc., Ser. A*, 1960, **255**, 44.

[2] VODAR B. — *In* Propriétés optiques et acoustiques des fluides comprimés et actions intermoléculaires, Paris, 1959, C.N.R.S. éd., p. 7.

[3] Hirschfelder J. O., Curtiss C. F. et Bird R. B. — Molecular theory of gases and liquids, New-York, 1954, John Wiley and Sons éd.
[4] Füchtbauer C., Joos G. et Dinckelacker O. — *Ann. Phys.*, 1923, **71**, 204.
[5] Weisskopf V. — Die Breite der Spektrallinien in Gasen, *Phys. Z.*, 1933, **34**, 14.
[6] Robin S. — Thèse, Paris, *J. Chim. phys.*, 1951, **48**, 145.
[7] Robin J. — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1959, **10**, 89.
[8] De Kluiver H. — Thèse, Amsterdam, 1959.
[9] Lorentz H. A. — *Proc. Amst. Acad.*, 1906, **8**, 591.
[10] Weisskopf V. — *Z. Phys.*, 1932, **75**, 287.
[11] Lindholm E. — Thèse, Uppsala, 1942.
[12] Kuhn H. — *Philos. Mag.*, 1934, **18**, 987.
Kuhn H. et London F. — *Philos. Mag.*, 1934, **18**, 983.
[13] Margenau H. — *Phys. Rev.*, 1935, **48**, 756.
[14] Margenau H. et Lewis M. — *Rev. mod. Phys.*, 1959, **31**, 569.
[15] Lenz W. — *Z. Phys.*, 1924, **25**, 299; 1933, **80**, 423.
[16] Ch'en S. Y. et Takeo M. — Broadening and shift of spectral lines due to the presence of foreign gases, *Rev. mod. Phys.*, 1957, **29**, 20.
[17] Foley H. M. — *Phys. Rev.*, 1946, **69**, 616.
[18] Margenau H. et Meyerott R. — *Astroph. J.*, 1955, **121**, 194.
[19] Bloom S. et Margenau H. — *Phys. Rev.*, 1953, **90**, 791.
[20] Anderson P. W. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 647.
[21] Jablonski A. — *Phys. Rev.*, 1945, **68**, 78.
[22] Sobelman I. I. — *Trudy Fiz. Inst. S.S.S.R.*, 1958, **9**, 315.
[23] Sobelman I. I. — *Fortschr. Phys.*, 1957, **5**, 175.
[24] Baranger M. — *Phys. Rev.*, 1958, **111**, 481.
[25] Schiff L. I. — Quantum mechanics, New York, 1955, McGraw-Hill éd.
[26] Mott N. F. et Massey H. S. W. — The theory of atomic collisions, Oxford, 1949.
[27] Schiff L. I. — Quantum mechanics, New York, 1955, Mc Graw-Hill éd., p. 77.
[28] Schiff L. I. — Quantum mechanics, New York, 1955, Mc Graw-Hill éd., p. 180.
[29] Petiau O. — La théorie des fonctions de Bessel, Paris, 1955, C.N.R.S. éd., p. 151.
[30] Margenau H. et Watson W. W. — Pressure effects on spectral lines, *Rev. mod. Phys.*, 1936, **8**, 22.
[31] Oksengorn B. — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 339.
[32] Ch'en S. Y. — *Phys. Rev.*, 1940, **58**, 1051.
[33] Bergeon R. — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 171.
[34] Dans un premier calcul (*C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 1997), nous avions introduit une expression légèrement différente de (201) et, pour éviter des difficultés de convergence, nous avons alors été amenés à faire d'importantes approximations par la suite. Ces difficultés n'existent pas lorsque l'on utilise l'expression (201).
[35] Erdelyi A., Magnus M., Oberhettinger R. et Tricomi F. O. — Higher transcendental functions, New York, 1953, Mc Graw-Hill éd., t. II, p. 146.
[36] Ce modèle (fig. 24) avait déjà été évoqué par Galatry (*Discuss. Faraday Soc.*, 1956, **22**, 80) en relation avec les raies dites « satellites », mais il semble maintenant que ce n'est pas dans ce domaine-là qu'il puisse donner des résultats.
[37] Crawford M. F., Welsh H. L. et Locke J. L. — *Phys. Rev.*, 1949, **76**, 580.
Crawford M. F., Welsh H. L., Mc Donald J. C. F. et Locke J. L. — *Phys. Rev.*, 1950, **80**, 469.
[38] Van Kranendonk J. — Thèse, Amsterdam, 1953, *Physica*, 1957, **23**, 825.
[39] Coulon R., Oksengorn B., Robin S. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1953, **236**, 1481.
Coulon R., Oksengorn B. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **239**, 964.
[40] Coulon R. et Vu-Haï — Colloque n° 77, Bellevue, 1957, Paris, 1959, C.N.R.S. éd., p. 99.
[41] Coulon R. — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1958, **9**, 305.
[42] Vu-Haï — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1960, **11**, 313.
[43] Oksengorn B., Schuller F. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 1016.
[44] Oksengorn B. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 361.
[45] Josien M. L. et Sourisseau G. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1955, 178.
[46] Lascombe J., Huong P. V. et Josien M. L. — *Bull. Soc. chim. Fr.*, 1959, 1157.
[47] Lascombe J. — Thèse, Bordeaux, 1960.
[48] Galatry L. — Thèse, Paris, *J. Rech. C.N.R.S.*, 1959, **10**, 43.
[49] Turrell G. C. — *J. Rech. C.N.R.S.*, 1960, **11**, 123.
[50] Kirkwood J. L. — *In* West et Edwards, *J. chem. Phys.*, 1937, **5**, 14.
[51] Bauer E. et Magat M. — *J. Phys. Radium*, 1938, **9**, 319.
[52] Lascombe J. et Josien M. L. — *J. Chim. phys.*, 1957, **54**, 761.
[53] Galatry L. et Schuller F. — Colloque n° 77, Bellevue, 1957, Paris, 1959, C.N.R.S. éd., p. 155.
[54] Pullin A. D. E. — *Spectrochim. Acta*, 1958, **13**, 125.
[55] Buckingham A. D. — *Proc. r. Soc.*, 1958, **248**, 169.
[56] Benson A. M. et Drickamer H. G. — *J. chem. Phys.*, 1957, **27**, 1164.
Wiederkehr R. R. et Drickamer H. G. — *J. chem. Phys.*, 1958, **28**, 311.
[57] Schuller F. et Galatry L. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 1974.
Schuller F., Galatry L. et Vodar B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1959, **248**, 2194; *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 789.
[58] Kimel S., Hirshfeld M. A. et Jaffe J. M. — *J. chem. Phys.*, 1959, **31**, 81; 1960, **32**, 297.
[59] Rank D. H., Eastman J. P., Birtley W. B. et Wiggins T. A. — *J. chem. Phys.*, 1960, **32**, 296 et 298; 1960, **33**, 323.
[60] Ben Reuven A., Kimel S., Hirshfeld M. A. et Jaffe J. M. — *J. chem. Phys.*, 1961, **35**, 955.
[61] Schuller F. et Oksengorn B. — *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **251**, 541.
[62] Buckingham A. D. — Conference on the line shapes, Rehovoth, Israël, sept. 1961.
[63] Herman R. — Conference on the line shapes, Rehovoth, Israël, sept. 1961.
[64] Englman R. — Conference on the line shapes, Rehovoth, Israël, sept. 1961.
[65] Margenau H. — Van der Waals forces, *Rev. mod. Phys.*, 1939, **11**, 1.

[66] Robinson D. Z. — *J. chem. Phys.*, 1949, **17**, 1022.
[67] Pauling L. — The nature of the chemical bond, Ithaca, 1944, Cornell Univ. Press éd.
[68] Preuss H. — Integraltafeln zur Quantenchemie, Tome I, Springer, Berlin, 1956.
[69] Eyring H., Walter J. et Kimball G. E. — Quantum Chemistry, J. Wiley and Sons, New York, 1949.
[70] Böttcher C. J. F. — Theory of electric polarization, Amsterdam, 1952.
[71] Galatry L. et Schuller F. — *J. Phys. Radium*, 1959, **20**, 573.
[72] Stransbury E. J., Crawford H. F. et Welsh H. L. — *Can. J. Phys.*, 1953, **31**, 954.
[73] Bell R. P. — *Trans. Far. Soc.*, 1942, **38**, 422.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté :

L'absorption des ondes ultrasonores dans les liquides

Vu et approuvé :

Paris, le 9 novembre 1962

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

MARC ZAMANSKY

Vu et permis d'imprimer :

LE RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

JEAN ROCHE

IMP. LOUIS-JEAN – GAP
Dépôt légal n° 72 – 1964